



TITLE:

体積変化の化学の物理化学的基礎(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

吉村, 洋介

---

CITATION:

吉村, 洋介. 体積変化の化学の物理化学的基礎. 京都大学, 1986, 理学博士

ISSUE DATE:

1986-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k3448>

RIGHT:

新 制
理
518
京大附図

体積変化の化学の

物理化学的基礎

吉村洋介

体積変化の化学の  
物理化学的基礎

吉村洋介

## 目 次

	頁
第0章 はじめに	1
第1章 部分分子容・体積変化の形式論	7
第2章 液体の構造性と体積変化	1 8
第3章 液体のファンデルワールス描像と体積変化	2 2
第4章 剛体球流体中の化学反応にともなう体積変化	3 3
第5章 部分分子容の加成則	4 5
第6章 体積変化と部分分子容の加成則	6 3
付録	7 7
補注	8 7
参考文献	9 4

## 第 0 章 はじめに

### 0.1 体積変化の化学の現況

本研究の目指すところは、溶液中の化学反応にともなう体積変化を理解するための物理化学的基礎と、それが溶液反応、さらには溶液一般の理解の中で占めるべき位置を明らかにすることにある。

化学反応にともなう体積変化は古くから様々な問題関心の下に研究されてきた。その最も初期のものとしては、分子論の確立の上で大きな役割を果たした19世紀初頭のGay-Lussacの気体反応の法則を挙げることができる。その後、19世紀後半には電解質溶液の研究の中でいわゆる静電収縮が発見され[0.1]、草創期の物理化学の大きな成果の一つとなった。この静電収縮は、今に到るまで論じ続けられているわけであるが、化学反応にともなう体積変化の研究を今日のように盛んにしたのは何と言っても、1930年代の化学反応の遷移状態理論の登場と、それに基づく”活性化体積”の反応論への適用であった[0.2]。この30年余り、反応機構の解明のための武器としての体積変化に注目が集まり多くの実験的研究が行われてきている。特に70年代に入ってから、高圧下の光学的測定が格段に容易になったことも手伝って飛躍的に多くの研究が現われるようになった[0.3]。すでにこの分野における報文は優に1000報を越える。中でも近年の魚崎らによる環化付加反応に対する研究は、反応機構を論ずる上で体積変化とともに他の手法（溶媒効果等）も駆使し、体積変化を用いた反応機構研究の今日の到達点を示した目覚ましい研究といえよう[0.4]。

これまでの体積変化に関わる研究の長い歩みと、莫大な知見の集積を前にすると、最初に述べた本研究の目指すものは極めて大仰で、ややもすれば夜郎自大の誹りを免れないかもしれない。しかし、一般に考えられるほど化学反応の体積変化に対する物理化学的検討は進んでいない。卒直に言えば化学反応の体積変化の化学はこの間の関連諸分野の発展の中、いまだ19世紀段階の理解に止まっているのである。

このような言明は、いささか奇矯なものに聞こえるかもしれない。現に、現代的な問題意識の上に立って数多の化学反応の体積変化が決定されさまざまに解釈がなされているのではないかと。しかし、それらの問題意識は、実はほとんどが化学反応の体積変化と無縁である。最近もっとも注目を集めていると思われる錯イオンの配位子の置換反応に対する研究[0.5]でいえば、反応が dissociative か associative かがその

中心的な問題意識であり、けっして「体積変化がいかに関わるか。」という性格のものではない。今も活発に研究されている有機化学反応についてもその主たる問題意識は反応機構の解明であり、けっして体積変化それ自身を志向するものではなかった。体積変化はいわば手段として用いられたにすぎず、体積変化の化学自身は華々しい反応機構の化学の影で凍えているのである。詳細は本論の中で触れるとして、ここでは簡単に従来の体積変化理解の枠組みとその問題点を指摘しておこう。

今日、化学反応の体積変化は高圧化学あるいは化学反応論といった分野の中で主として取扱われている。ここでの体積変化の理解の枠組みは、1935年にEvansとPolanyiが活性化体積について提唱したもの<sup>[0.2]</sup>を、ほとんどそのまま受け継いでいると見てよい。EvansとPolanyiは、活性化体積（単なる体積変化についても同じ考えが適用されるので本研究では、区別せず体積変化についてのものとして扱う）を次の二つの項からなっているとした。

a) 分子それ自身の体積の変化（後に、固有体積変化、あるいは構造体積変化と呼ばれたりするようになる）； $\Delta_1 V$

b) 溶媒との相互作用の変化； $\Delta_2 V$

つまり、体積変化 $\Delta V$ は

$$\Delta V = \Delta_1 V + \Delta_2 V \quad (0.1.1)$$

となる、というわけである。従来、物理化学の分野ではこの枠組自身は自明の前提とされこの溶媒和の寄与 $\Delta_2 V$ に対して静電収縮など多くの論及がなされてきた。しかし、問われねばならないのはまずこの枠組である。

「何故に、 $\Delta_1 V$ 、 $\Delta_2 V$ という形で体積変化を加算的に理解することが可能であるか？」という根本的な問題はまず置くとして、この体積変化の理解の最大の誤りは、分子レベルの問題を巨視的なレベルの問題とすりかえていることにある。このような立場からは、先に最初期における研究として触れた、気相反応における体積変化を説明できない。気相反応で化学量論係数が1変化する反応について、理想気体近似の下、0℃ 1気圧で  $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$  の体積変化が現われるはずである。これは先の $\Delta_1 V$ 、 $\Delta_2 V$ という枠組みでは $\Delta_1 V$ に相当することになるが、そうすると”分子それ自身の体積”の変化が、分子の種類によらず一定であることになり”分子固有の体積”とはとうてい言えまい。

次に従来の枠組みにおいて、先験的にその存在が仮定されていた”分子それ自身の



体積”という概念は、決して自明なものではない。“分子それ自身”が一つだけ真空中に置かれているとき、その体積なるものが定義できるだろうか？分子の波動関数の拡がりをもってこれを定義しようにも波動関数の値は無限遠においてはじめて0となる。波動関数の拡がりから“分子それ自身の体積”を定義するなら“分子それ自身の体積”は無有限大である！

後述するように“分子それ自身の体積”は、他の分子との間に働く力・相互作用エネルギーを決める因子を、それぞれの分子にファデルワールス半径などという形で割り当てることによって、はじめてある程度合理化することができる。従来の解釈の立場に立つものは、“分子それ自身の体積”として、そのような“分子模型”の幾何学的な体積を思い描いてきた。しかし、とするなら、こうして得られた“分子それ自身の体積変化” $\Delta_1 V$ は、溶媒分子との相互作用を人為的に溶質分子と溶媒分子に割り当てて得られたものであり、“溶媒との相互作用の変化” $\Delta_2 V$ の一部にすぎない。つまり、“分子それ自身の体積変化”と“溶媒との相互作用の変化”を対置すること自身、無意味なのである。

これらの解釈の道具立ては結局のところ19世紀に行なわれていたものとおつかつである。「固有の体積」は、19世紀に活発に議論された「原子体積」から一歩も出るものではない。さらに、「溶媒和の体積」の中核をなす静電収縮理論は、Ostwaldが中和反応について見出し Drude-Nernst によって説明の与えられたもの[0.1]、それに幾分か粉飾を凝らしたものでしかない。（今日における取扱いも結局のところ、問題を誘電率の圧力依存性にすりかえるものである）これらの取扱いは、いまだ分子論の妥当性の有無さえも定かならぬ時代には確かに有効な考えたりえたであろう。しかし、分子論が確立し、また多体問題に対する統計力学的処方箋の充実した現時点においては、アナクロニズムということばがその悪き意味においてふさわしい。上の簡単な議論でも明らかなおと、体積変化の化学は分子論のもつ真のインパクトを受け止めきれなかったのである。

このように、これまでの体積変化の理解の枠組みが根本的に誤っていたという視点に立ってみれば、従来、体積変化の理解をめぐるしばしば混乱がみられ、改良のための様々な提案がなされてきたのは極めて当然のことと言えよう。この改良のための試みとしては、Gonikberg による“自由体積変化”の考慮の必要性の指摘[0.3b]、le Noble と浅野による“すきま体積(void volume)”、“膨張体積(expansion volume)”の

慮の必要性の指摘[0.6]などは最も代表的なものである。しかし、これらの試みはそれらが上に見たような誤った体積・体積変化に対する理解に根差していた結果、ただその時々矛盾点を塗布するに止まったのである。今日求められるのは、旧来の理解の枠組みからの決定的な脱却であり、その根本的な転換なのである。

## 0.2 本研究の視点

旧来の枠組を信じ、「溶媒和の体積変化」なるものに注目している限りは、体積変化の化学は腐朽した従来の枠組の精緻化、せいぜい単なる”補正”に終わるのがおちである。〔補注1〕 本研究は、従来の物理化学的諸研究が溶媒和の体積変化に注目することの多い中、「本質的体積変化」なるものに目を向けることに始まった。前節でも触れたようなこの「本質的体積変化」の中に押し込められていたさまざまな問題を旧来の枠組から解き放つ中で、何より問題なのは従来の議論があたかも分子論的に見えてその実、巨視的物体の分子レベルへの安易な外挿に他ならないことにあることが明らかとなった。一般に物体の熱力学的性質は、分子レベルで見れば多体の問題である。この一体の問題から多体の問題への移行にともなう問題の性質の変化を従来の議論はまったくと言っていいほど考慮に入れてこなかったのである。

この移行にともなう問題として、大きく二つの点を指摘することができる。巨視的物体のそれぞれ1個をとればその物体を1個の分子と見立てた熱運動のエネルギーは、われわれが普段問題にする巨視的物体の運動エネルギーに比べて取るに足りないほど小さい。しかしそういった物体を多数集め、その統計的挙動(たとえば圧力はそれぞれの物体が器壁の単位面積あたりに及ぼす力の期待値である)を論じる段階になれば熱運動は時として決定的な役割をはたす。このような問題を、前節でも触れた「自由体積」といった概念、あるいは「膨張体積」などといった概念で処理する試みはある。しかし、本研究でも触れるがこれらは安直な思い付き以上のものではない。第二に、これが主要な問題になるわけだが、分子論的なレベルへの移行を行なう際には対象とする反応物・生成物のみならず溶媒の側についても分子論的な取り扱いを行なわねばならないことである。従来の議論ではしばしば「第一近似としては許される」と言わんばかりに溶媒の側の分子論的成り立ちは無視されてきた。しかし、何故に許されるのであろうか？その根拠たるや他人もやっているといった程度のものでしかない。本研究で触れるように、これはまったくのいかさまである。



このように、考えるべき体系の設定についての問題を整理することができるわけだが、何より問題なのはある体系が分子論的に組立てられたからといって、それがいかに部分分子容に、体積変化に現われるかということである。巨視的な物体の体積の測定という操作を、安直に分子レベルの部分分子容の測定という操作に外挿することはできない。分子レベルでは、測定する手段も分子論的にふるまう。この根本的なところでの考察抜きに従来の議論は組立てられていたのである。

このように、分子論への移行にともなう問題を正面から論じることは一見極めて困難で、とうてい不可能のように思われるかもしれない。しかし、実はこれまで液体の統計物理の中で Kirkwood をはじめ多くの人々によって真剣にこれらの問題については論じられている[0.7]。なかでも、60年代に入ってから計算機実験による液体の構造性に対する知見の増大、さらに70年代に本格化した液体のファンデルワールス描像を核とした摂動論の展開[0.8]はとりわけ画期的なものであったといえよう。これら液体の統計物理におけるその豊かな成果は、われわれに部分分子容、体積変化の化学の物理的基礎を与えてくれるものである。

ここまで、罵倒にも近い形で従来の体積変化の化学に対する論述を行なったかもしれない。しかし、批判されるべきは従来の体積変化の化学を支えていた誤った理解の骨組であり、体積変化から自然を見つめるという視点ではないことを強調しておきたい。従来の体積変化の化学において、体積変化の化学が困難を孕んでいることを承知で多くの化学者はそれと格闘したのであったろう。それは始めにも述べたように、きわめて多くの多岐に亘る研究を生み出してきた。たとえそれらの研究の多くが「反応機構」を論じることと急で体積変化そのものに切り込むことがかなわず、またその結果、逆に「反応機構」へ鋭く切り込むこともかなわなかったとしても、そこには体積変化という窓から化学反応を眺めるという認識の視点があったに違いない。化学が人間の物質に関わる認識を扱うものであるとするなら、体積変化の研究が一人一人の化学者の真剣な思索の上になる以上、そこには何らかの意味があるはずである。それは結局のところ、分子をその“大きさ”、“ひろがり”という点で捉えようとしたことにあったと思われる。今日盛んに行なわれる分子の描像において、原子核の配置とその周りの“電子雲”がその基本を形作っている。もし、電子雲の代わりにハミルトニアンの中で想定されているような電子のある一つの配置を書けば、おそらく人びとは寒々とした分子の姿をそこに見て、何か不安さえ覚えるかもしれない。この寒々とした印象

は分子が”大きさ”を失ったことに対応するもののように思われる。0.1節でも触れたように波動関数からえられる電子雲のひろがりは無限であり、分子の”大きさ”を電子雲にすりかえるのは正しくない。しかし、分子をその”大きさ”、”ひろがり”という点で語れないものかどうかはまた別問題である。

従来の体積変化の理解の枠組では、分子には何か自明な”大きさ”なり”ひろがり”なりが存在し、またそれが部分分子容にそのままの形で反映されるものと考えられていた。この点で、従来の体積変化の理解を支えていた枠組それ自体はナンセンスであったといえる。しかしその枠組の背景にある物体の大きさという概念、さらには物体間の引力という概念は、われわれがこの自然を認識する感覚の重要な部分をなすものである。そうであるからこそ、これまでの体積変化の化学を今日の液体の統計物理の到達点の中に正しく位置付け、体積変化の化学が明らかにしたものが何であったのかを示す必要がある。それによって初めて、従来の体積変化の化学・部分分子容の化学の多くの成果に対して分子の成り立ちに沿った形での展望が与えられることになろう。そしてまた、そこにこそ物理化学という学問の本来の位置があるように思う。

## 第 1 章 部分分子容・体積変化の形式論

部分分子容・体積変化を議論するさい、これまで「いかに部分分子容・体積変化が、決まるか？」は、真剣に問われることが余りに少なかった。しばしば「体積は理解しやすい量である。」といった考えが表明されたりもした。しかし何をもって「理解」したことにするかは不問に付されてきた。「体積はエントロピーと異なり、分子の配置のみによって決まる。」ともいわれた。しかし分子の配置によって、如何に体積が決まるかが正面きって論じられることはなかった。

このような貧困は、とりわけ気体反応の体積変化を考える上で露呈される。気体反応においては分子の個性によらず反応の化学量論係数変化のみによって体積変化が決まる。このことはEvans-Polanyi流の、「体積変化は”分子それ自身の変化”と”溶媒和の変化”の和である」とする立場からは説明できない。なぜなら気体中では溶媒和は無視することができ体積変化はすべて”分子それ自身の変化”となるはずだが、こうすると”分子それ自身の体積”が、分子の種類によらず、また温度・圧力によって変化することになってしまうからである。従来このような問題は取扱われることが極めて少なく、また取扱われるとしても「自由体積」といったあいまいな概念で片付けられてきた。こうした混乱の最大の原因は、「部分分子容（あるいは、体積変化）がいかに決まるのか」に対する考察の不足にある。手にしたリングの体積を測るといった巨視的な問題においては、水を満たしたたらいにリングを沈め、あふれ出る水の体積を測ればよい。この場合、測定に要する観測手段（=水）の分子論的ななりたちは無視できる。これとは異なり、ある分子の部分分子容を測定するには、観測する手段自身が分子論的な存在であるという問題を避けて通るわけにはいかない。

この章においては、部分分子容・体積変化の形式論を論じ、無限希釈状態における部分分子容という視点から、部分分子容・体積変化の組立てを明らかにする。

### 1. 1 部分分子容の組立て

よく知られているように、いわゆる応答関数は、その系の対応するゆらぎを用いて表わすことができる。（付録 1 を参照されたい）  $c$  成分系における  $j$  成分の部分分子容は、一般に次のような式で定義される。

$$\bar{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} \quad (1.1.1)$$

ここで、 $V$  は体系の体積、 $T$  は温度、 $P$  は圧力であり、 $N_i$  は  $i$  成分の粒子数をしめす。この表式は部分分子容が、対象とする成分の粒子数増加に対する体積の応答であることをしめしている。したがって、部分分子容は開かれた系におけるなんらかの対応するゆらぎによって表現できるはずである。体系のゆらぎという次元で部分分子容の問題をとらえることができれば、確率論的な視点、分子論的な視点を部分分子容の理解に持ち込むことが可能となる。

熱ようどう理論からするような熱力学的な体系の組立てを重視した部分分子容の描像と、この章の最初で触れた水を満たしたたらいにリングを浸すことによってリングの体積を測定するといった、巨視的な部分分子容についての描像の関係を考えることにしよう。一般の多成分系についての議論は見通しが悪いので 1, 2 という成分からなる二成分系、そして 2 が極めて希薄な状態にある場合について議論を進めることにする。（一般の場合の表式については付録 2 を参照されたい）つまり、1 は溶媒、2 はその中に溶けた無限希釈量の溶質とするわけである。このことによって、注目する 2 という分子の間の相関を取り除いて議論することが可能となる。これは巨視的な測定においては、リングを沈めるたらいに最初水だけを満たしておくことに相当する。リングと水の入ったたらいにリングを入れたとした時、水が溢れださずに最初から入れてあったリングが外に溢れだすようなことがあればリングの体積はうまく測れない。

さて、このような二成分系で 2 の部分分子容  $\bar{V}_2$  は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} \bar{V}_2 &= (\partial V / \partial N_2)_{T, P, N_1} \\ &= -(\partial N_1 / \partial N_2)_{T, V, P} \bar{V}_1 \end{aligned} \quad (1.1.2)$$

ここで、 $\bar{V}_1$  は 1 の部分分子容  $(\partial V / \partial N_1)$  である。この場合  $\bar{V}_1$  は純粋の 1 の分子あたり比容  $V/N_1$  に等しい。これは、まさに上の巨視的な描像と一致する表現である。つまり、ある容器に 2 という溶質分子一個を導入したとき外に溢れだす 1 の粒子の数  $(= (\partial N_1 / \partial N_2))$  に 1 の分子あたりの体積をかけたものが、2 の部分分子容になるというわけである。一見、問題はこれ以上のものでないかのようにも見える。しかし、体系の熱力学的な構成を考える立場（そして、これは熱ようどう理論において最も

あからさまな形で現れることになるわけだが)からは、「いかに2の粒子を体系に持ち込むか」という観測にともなう操作が記述されねばならない。2の粒子を体系の中に導入する際には、体系と接する観測者(熱浴)側の2の化学ポテンシャルを高め、それによって2の粒子の体系への導入を行なう。こうしたとき、観測する側で制御できるのは示強変数のみである。今、体系の体積は一定であるという拘束条件の下で温度・圧力を一定に保ちながら、1と2の化学ポテンシャルを操作することによって、2の粒子の導入を行うものとしよう。こうするなら、(1.1.2)式中の2を加えることによる1の放出( $\partial N_1 / \partial N_2$ )は次のように書かれねばならない。

$$\begin{aligned} (\partial N_1 / \partial N_2)_P &= -(\partial N_1 / \partial P)_{N_2} (\partial P / \partial N_2)_{\mu_1} + (\partial N_1 / \partial N_2)_{\mu_1} \\ &= -N_1 \kappa_T (\partial P / \partial N_2)_{\mu_1} + (\partial N_1 / \partial N_2)_{\mu_1} \quad (1.1.3) \end{aligned}$$

ここで $\kappa_T$ は等温圧縮率であり、1の部分分子容が $V/N_1$ に等しいことを用いた。なおこれ以降(1.1.5)式まですべて微分は温度・体積一定の条件でとるので簡単のためこれらをアークギュメントからはぶくことにする。この式は、2の導入の際に1の化学ポテンシャルを一定に保ったまま2を導入し(第二項)、そのため増加した圧力を元の圧力に戻すために1の粒子を取り除く(第一項)という操作からなっている。温度・圧力一定で2の粒子を導入するさいに、1の化学ポテンシャルが変化するため第一項が必要となったともいえる。

さらに(1.1.3)式中の第一項で2が無限希釈量の存在であることから、

$$\begin{aligned} (\partial P / \partial N_2)_{\mu_1} &= (\partial \mu_2 / \partial N_2)_{\mu_1} (\partial P / \partial \mu_2)_{\mu_1} \\ &= kT/V \quad (1.1.4) \end{aligned}$$

であることに注意する。ここで、 $k$ はボルツマン定数である。こうして、最終的に部分分子容の表現として次式をえる。

$$\bar{V}_2 = \kappa_T kT - (\partial N_1 / \partial N_2)_{\mu_1} \cdot \bar{V}_1 \quad (1.1.5)$$

この式は、ゆらぎによる記法では次のようになる。

$$\bar{V}_2 = \left[ \frac{\langle (\delta N_1)^2 \rangle}{\langle N_1 \rangle^2} - \frac{\langle \delta N_1 \delta N_2 \rangle}{\langle N_1 \rangle \langle N_2 \rangle} \right] V \quad (1.1.6)$$

これは、付録2の(A2.3)式からも容易に導くことができる。

このようにして、無限希釈の溶液中での部分分子容の表現が与えられた。この表現の中の溶媒分子と溶質分子の間の相関はまた論じるとして、ここでは、加えた粒子と

溶媒分子についての相関以外に、溶媒分子間の相関が、溶質の部分分子容に寄与するに注目したい。

熱ようどう理論からえられる、溶質と溶媒の相互作用によらない項が部分分子容に寄与する、という結果はカノニカルなアンサンブルの構成からも得ることができる。今純粋な 1（溶媒）の中に、一個の 2 という分子（溶質）を投入することを考えよう。このとき、溶媒分子の数および体積は変化しないものとする。すると、もしまったくこの分子 2 が溶媒分子と相互作用しない（つまり、1 と 2 の間になんの相関もない）とするなら、それは温度  $T$ 、体積  $V$  における理想気体と同じふるまいを示す。したがって分子 2 を投入したことによる圧力増加  $(\partial P / \partial N_2)$  は

$$(\partial P / \partial N_2)_{T, V, N_1} = kT/V \quad (1.1.7)$$

に等しい。これをわれわれは部分分子容という視点から眺めるわけだから、

$$\begin{aligned} (\partial V / \partial N_2)_{T, P, N_1} &= -(\partial V / \partial P)_{T, N_1, N_2} (\partial P / \partial N_2)_{T, V, N_1} \\ &= \kappa_T kT \end{aligned} \quad (1.1.8)$$

という体積の増加を観測することになる。これは、上でみた熱ようどう理論の結果の溶媒分子間の相関に起因する項と一致する。〔補注 2〕

一見、溶媒と相互作用しない溶質の部分分子容が溶媒の性質に無関係でないというのは奇妙に思える。この項が現われることについて、熱ようどう理論の立場からは体系中に注目する分子 2 を導入したとき、それによって溶媒 1 の化学ポテンシャルが溶媒溶質の相互作用のいかに問わず変化することに対応していた。

カノニカルな系における考察からえられる溶媒と相互作用を持たない溶質の描像は、われわれにとって熱ようどうからのものより幾分か親しみやすいように思われる。上のカノニカルな系における導出を考えてみると、それは、部分分子容というものをいかに我々が観測するのかという操作に起因していることがわかる。われわれは、容器の壁にかかる圧力を測定することにより粒子を加えた効果を知る。そして、粒子数の増加にともなう圧力変化に対する体系の体積の応答として、部分分子容を観測するのである。この応答の仕方を規定するのが全体系の圧縮率なのであり、それは圧倒的に多数存在する溶媒分子によって決まっている。したがって、分子が容器の中で並進運動をする、その圧力に対する効果は理想気体におけるのと同じく  $kT/V$  なのであるが、部分分子容に対する効果は  $\kappa_T kT$  と、全体系の性質である圧縮率、つまり溶媒に依存することになるわけである。〔補注 3〕

カノニカルな系についての考察から明らかに、この項は従来「分子運動が体積に及ぼす項」とされてきたものに相当する。以下この項を「並進(運動)の寄与」と呼ぶことにする。この呼称は若干の誤解を生むかもしれない。実際、分子がただ運動しているだけではなんら体積に対して寄与しない。その運動がある容器の中に限定され、分子が容器の壁と相互作用することによって初めて“体積”として観測にかかるのである。歴史的には、このような観点から「並進運動の寄与」が見出されている。BellとGattyは、化学ポテンシャルを温度・粒子数一定の下で圧力について微分することによりここでいう「並進運動の寄与」の存在をおそらく最初に指摘した[1.1]。かれらは化学ポテンシャルに対する考察を援用し、部分分子容が溶質分子と容器の壁との直接の相互作用からの寄与と、溶質-溶媒の相互作用の寄与とからなるとした。この前者がここでいう「並進運動の寄与」(かれらの言葉を借りれば“相互作用しない溶液中の部分分子容” partial molal volume in a non-reacting solution)である。しかし、おそらく本研究の中では誤解はおきないと思われ、ここでは従来の体積変化の化学における慣用を尊重することにする。[補注4]

部分分子容からこの並進運動の寄与を除いた部分は(1.1.6)式からも明らかに、溶質-溶媒の粒子数の相関に対応する。これは溶質の周りの溶媒の配置に密接に関連するわけで、以下、「(分子)配置の寄与」と呼ぶことにする。この配置の寄与に、問題とする溶質分子の個性がこめられているわけである。

なお本研究ではすべて古典的な体系として取扱い、量子効果は無視する。実際、われわれが問題とする系では量子効果はきわめて小さい。(付録3を参照されたい)

## 1.2 並進運動の寄与の重要性

前節で、無限希釈量の溶質の部分分子容が、並進運動の寄与と配置の寄与とからなることを示したが、この二つが溶媒の気体から液体にいたる密度変化とともにどのように変化するかを考えてみよう。

溶媒の密度が非常に低いときには、溶質と溶媒との間の相関はきわめて小さくなる。この一方並進運動の寄与は、圧縮率が大きくなる(粒子一個あたりの空間が大きくなる)ため大きい。したがって、並進運動の寄与は配置の寄与に比べてきわめて大きいと考えられる。溶媒の密度が高い場合にはこれとは逆で配置の寄与が支配的となる。



これまでに得られている実験的な知見からこのような予想を確かめてみよう。実際の溶液でこのような広範な密度領域について部分分子容を調べた例はまだない。そこでここでは、純物質について少し仮想的（だが厳密）な取扱いを行なう。

今、純物質 X 中のある分子 Y が、その他の分子と何らかの形で区別がつけられたものとしよう。ただし、この区別はなんら他の X 分子との間の相互作用には影響をおよぼさないような方法でつけられているものとする。こうすると Y の部分分子容は体積の加成性から常に X の部分分子容に等しい。したがって、この仮想的な分子 Y の部分分子容は

$$\begin{aligned}\bar{V}_Y &= \kappa_T kT - [\langle \delta N_X \delta N_Y \rangle / (\langle N_X \rangle \langle N_Y \rangle)] V \\ &= V/N_X\end{aligned}\quad (1.2.1)$$

で与えられることになる。実験的に純物質の P V T 性質はよく知られているので (1.2.1) 式の右辺の並進運動の寄与、配置の寄与それぞれを定めることができる。

図 1.1 にアルゴンについて、200、300、400 K における計算結果を示した。結果は、並進の寄与を分子容  $\bar{V}$  で割った形で示してある。これは  $\langle (\delta N_X)^2 \rangle / \langle N_X \rangle$  に相当する。 $\bar{V}$  の中に占める並進運動の寄与は、低密度域できわめて大きく、 $\bar{V}$  はほとんど並進運動の寄与によって決まっている。そして、低密度域から高密度域へ移行するにしたがい、最初、部分分子容にしめる並進運動の寄与は増大するが、中密度域で最大値に達した後減少に転じ、高密度域ではその部分分子容にしめる比率は 10 % 程度にまで落ちてしまう。一方、配置の寄与は低密度域では負の値をとり、その大きさは全体の部分分子容に比して問題にならないほど小さい。そして、低密度域から高密度域へ移行するにしたがい、まず減少し中密度域で最小値に達した後増大に転じて正の値をとるようになり、高密度域ではその部分分子容にしめる比率は 90 % 程度と高密度域での部分分子容はこの配置の寄与で決まることになる。ここに示したのは、それぞれの寄与を部分分子容でスケールした結果であるが、スケールしないそのままの量をもってきても同様の傾向がえられる。こうして上で述べた大まかな予想は確かめられたわけである。ここで見られた中密度域でのふるまいは、もう少し温度を下げたときには臨界点（アルゴンの臨界温度 151 K，臨界密度 13.4 mol dm<sup>-3</sup>）におけるふるまいへとつながることになる。

このような、気体の部分分子容は並進運動の寄与が決め、液体の部分分子容は配置の寄与が決める、という結果は、気体においては溶質の部分分子容がその溶質の個性

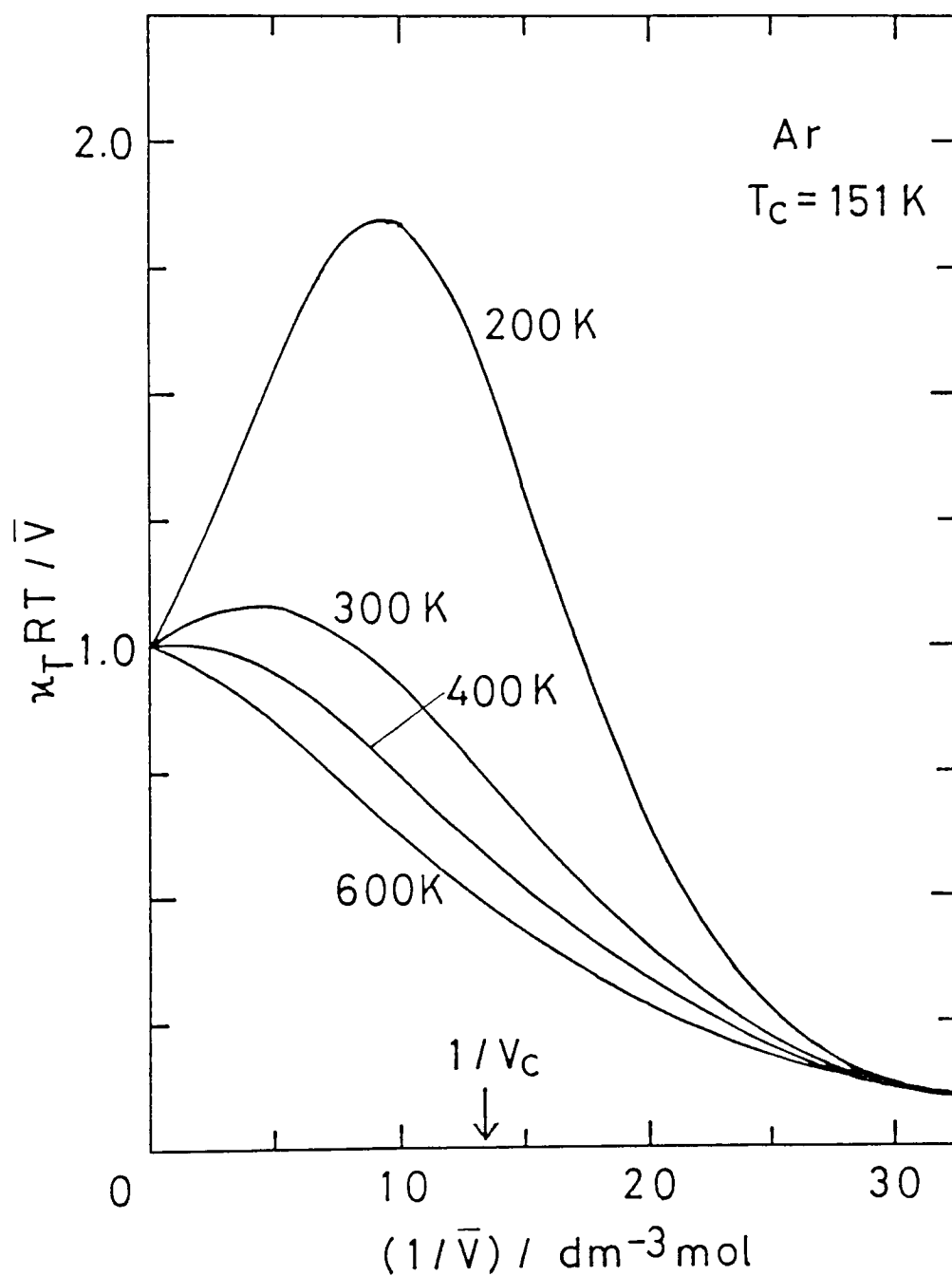


図 1.1. アルゴンの部分分子容に占める並進の寄与の密度依存性。図中の矢印は臨界密度に対応する。計算は、文献[1.2]の Benedict-Webb-Rubin 式によった。

を反映せず、液体では個性を強く反映するということに対応している。このことはまた、気体における議論の安易な”外挿”が液体の議論には届かない、ということを告げるものでもある。（詳細については3章で再び論じる）

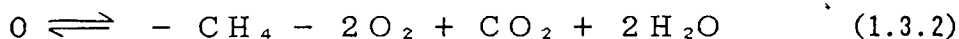
### 1.3 体積変化の形式論

前節までに、部分分子容についての表現をみた。ここではいよいよ、体積変化についての形式論を考えることにしよう。ここでは簡単のため、ただ一つの化学反応が起きるものとする。1.2節において触れたように、溶質（反応物、生成物）の濃度が高い場合には、溶質分子間の相関を考慮せねばならず、取り扱いが難しい。以下ではすべて無限希釈状態における化学反応を考えることにする。これはまた、溶液化学において一般に行なわれる標準状態の取り方に対応している。

化学反応は一般に次のように書ける[1.3]。

$$0 \rightleftharpoons \sum_i \nu_i [i] \quad (1.3.1)$$

ここで、 $\nu_i$  は成分  $i$  の化学量論係数、 $[i]$  はその化学式である。これに従うと、たとえばメタンの燃焼は、



となる。ここで、化学量論係数に負の値も許していることを留意されたい。いわゆる反応進行度  $z$  は化学反応による各成分の粒子数変化  $\Delta N_i$  によって

$$z = (\nu_i)^{-1} \cdot \Delta N_i \quad (1.3.3)$$

で定義される。

開かれた系における化学反応では、外部からの粒子の流入による変化と、化学反応による粒子の生成による変化とが共存することから取扱いがやっかいである。したがって、まず閉じた系についての議論から始めることにする。これはまた、ふつう行なわれる化学反応についての熱力学的議論と軌を一にするものでもある。

閉じた系で化学反応にともなう体積変化  $\Delta V$  は、次のようにあらわされる。

$$\Delta V = (\partial V / \partial z)_{T, P} \quad (1.3.4)$$

ここで、体積の微小変化が

$$\begin{aligned} \delta V &= (\partial V / \partial T) \delta T + (\partial V / \partial P) \delta P + \sum_i (\partial V / \partial N_i) \delta N_i \\ &= (\partial V / \partial T) \delta T + (\partial V / \partial P) \delta P + \sum_i \bar{V}_i \delta N_i \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

で表わされることから、 $dN_i/dz = \nu_i$  であることに注意して、

$$\Delta V = \sum_i \nu_i \bar{V}_i \quad (1.3.6)$$

をえる。ここで開かれた系での議論に移って、ある体積中の粒子数のゆらぎの立場からながめてみれば、無限希釈において、これは(1.1.6)式によって

$$\Delta V = \sum_i \nu_i \kappa_i T + \langle \delta N_s (\sum_i \nu_i \delta N_i / \langle N_i \rangle) \rangle (V / \langle N_s \rangle) \quad (1.3.7)$$

と表現できる。ここで、下付きsは溶媒をあらわす。この式中のゆらぎの表現を応答関数のかたちで書き直すと、もう少しきれいな表現ができる。

このためには、

$$\begin{aligned} \langle \delta N_s \delta N_i \rangle / \langle N_i \rangle kT &= (\partial \ln \langle N_i \rangle / \partial \mu_s) \\ &= (\partial P / \partial \mu_s) (\partial \ln \langle N_i \rangle / \partial P) \\ &= (\langle N_s \rangle / V) (\partial \ln \langle N_i \rangle / \partial P) \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

に注意する。こうすると、粒子数ゆらぎの表現を圧力に対する応答の形に引き直すことができ、

$$\begin{aligned} \Delta V &= \sum_i \nu_i \kappa_i T - kT \sum_i \nu_i \cdot (\partial \ln \langle N_i \rangle / \partial P) \\ &= \sum_i \nu_i \kappa_i T - kT (\partial \ln K / \partial P) \end{aligned} \quad (1.3.9)$$

という表現がえられる。ここで、Kは

$$K = \prod_i (\langle N_i \rangle / V)^{\nu_i} \quad (1.3.10)$$

であり、カノニカルな系における平衡定数に相当する。ただし、(1.3.9)式において考えられているKは開かれた系についてのもので、外部との粒子のやりとりがある結果必ずしも「定数」ではない。(1.3.9)式の第二項の圧力微分は温度、体積、反応物の化学ポテンシャルを一定に保った条件でとっている。カノニカルな系における表現では、この微分は反応物の化学ポテンシャル一定の条件をはずした形で与えることができる。これは閉じた系が化学平衡にあるとき化学親和力がつねに0となることから許されることである。ここで化学親和力Aは次の式で定義される量である。

$$A = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (1.3.11)$$

化学平衡で化学親和力が0になることは直接化学反応進行度に対応する外力が存在しないことによっている。このため(1.3.9)式までで考えたような開かれた系において化学親和力が0でないところに系を保つ際には化学反応にともなう粒子数変化を補うために、つねに粒子の流入、流出を行ない一種の定常状態を実現していることになっている。

この化学親和力がつねに0になるような設定の下(つまり、一般に行なわれるカノ

ニカルな系の場合)で、(1.3.9)式の圧力微分における反応物の化学ポテンシャル一定の条件をはずすことができることを示そう。まず温度・体積一定の条件下、次の式に注目する。

$$\begin{aligned} dN_i/dP &= (\partial N_i / \partial P)_{\mu_i} + (\partial N_i / \partial \mu_i) \cdot d\mu_i/dP \\ &= (\partial N_i / \partial P)_{\mu_i} + (N_i/kT) \cdot d\mu_i/dP \end{aligned} \quad (1.3.12)$$

ここで、反応物は無限希釈の状態にあり互いの相関は無視できることを用いた。ここで、(1.3.12)式の両辺を  $\langle N_i \rangle$  で割り、次式をえる。

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i (d \ln \langle N_i \rangle / dP) &= \sum_i \nu_i (\partial \ln \langle N_i \rangle / \partial P) - (1/kT) \sum_i \nu_i d\mu_i/dP \\ &= \sum_i \nu_i (\partial \ln \langle N_i \rangle / \partial P) - (1/kT) dA/dP \end{aligned} \quad (1.3.13)$$

ここで(1.3.13)式の第二項は上の条件から0であり、開かれた系における化学ポテンシャルを一定におさえた表現は閉じた系における表現と一致することになる。

(1.3.9)式において、この式の右辺第一項がはっきりした化学的な意味付けをもって登場していることに注目したい。この項の意味については、先の部分分子容の組立てにおける議論と同じ議論ができる。つまり、これは導出で用いた熱ようどう理論からは化学反応が起きたことによる溶媒の化学ポテンシャルの変化に対応する量であり、またカノニカルな系からの考察では容器の壁と反応物との直接の相互作用の変化、並進運動の寄与の変化に対する体積の応答である。

従来の議論においては、この項は単に体積モル濃度 molarity で平衡定数が表現されているがゆえの補正という程度にしか認識されていなかった[1.4]。おそらくこれは、モル分率であらわされた平衡定数に対する扱いが一般に化学熱力学においてひろく行なわれていることによるのであろう。この場合には圧力微分する際にこの項があらさな形で表面に出てこない。認識されていることは少ないようだが、モル分率であらわした平衡定数を微分するとき次のような操作が行なわれているのである。無限希釈においてある成分  $i$  のモル分率  $x_i$  は

$$x_i = N_i/N_s$$

で表わされる。これを用いた平衡定数  $K_x$  は

$$K_x = \prod_i (x_i)^{\nu_i}$$

である。これを圧力微分すると

$$\begin{aligned} \partial \ln K_x / \partial P &= \partial \ln K / \partial P - \partial (\sum_i \nu_i \cdot \ln N_s) / \partial P \\ &= \partial \ln K / \partial P - \sum_i \nu_i \kappa_T \end{aligned}$$

となる。これを(1.3.9)式に代入すると第一項は打ち消される。つまり、モル分率であらわした平衡定数では、溶媒の粒子数に対する微分が(1.3.9)式のようにあからさまな形では出てこないのである。その点体積モル濃度であらわした平衡定数は溶媒の化学ポテンシャル変化に対応する項を含まない結果、前節まででみた部分分子容の組立てをより忠実にあらわしたものといえよう。

## 第2章 液体の構造型と体積変化

前節の体積変化に関する形式論でそれが、粒子数のゆらぎ、分布と密接な関係にあることを見た。この粒子の分布を表現する手段として分布関数がある。分布関数の方法は液体の構造をとらえる上で、今日ではもっとも代表的な手法として一般に用いられている[0.7]。しかし、しばしばそれは“構造論”の中に閉じ込められることが多く、実際に化学においてわれわれの観測する巨視的な諸量を理解する上ではほとんど有効に用いられることがなかったように思われる。この章では、分布関数の方法を用いることによって体積変化がいかに記述できるかを明らかにする。

粒子の分布を理解するための方法としては、他にモデルに基づく議論がある。つまり固体のように格子を組ませ、その構造をいわば参照系として液体の構造を考えようというわけである。もっとも代表的かつ今日も生命を保っているものとして、バナーによって展開された random closest packing というモデルがあげられる[2.1]。このモデルは剛体分子を、乱雑に、そしてできるかぎり密に詰め込むことによってえられ、このモデルとなる集合体の構造との類推で液体の構造が論じられることになる。しかし、その後の計算機実験などの方法でえられる知見と照らし合せてみると、このようなモデルの構造は液体というよりはむしろガラスやアモルファス金属の構造といたほうがよいようであり、液体の構造をここから論じるのは問題がある。さらに、こうしてえられる random closest packing の構造自身が、じつは分子のなりたちから説明するのが難しいものであり、かえって問題を拡散させる気配すらある。これ以外にも、かつて Lennard-Jones によって詳細に検討された液体の細胞モデルがある[2.2]。単純立方格子上に配置された液体分子がその格子点の周りで熱運動しているという描像はたしかにわかりやすいものかもしれないが、所詮現実の液体のモデルとはならない。特に分子が会合・変形するような化学反応についてはモデルの設定にきわめて大きな任意性がありとうてい解釈の枠組として耐えるものではない。この細胞モデルは今日、液体論の分野では教科書の中にわずかになごりをとどめるだけの過去のアプローチとなってしまう、むしろ分子性結晶の熱力学的性質の分野で活発な検討がなされつつあるようである[2.3]。これは、液体に関し巷間に流布する議論で、しばしば大きな役割を演じる「自由体積」なるものの理論的基盤の崩壊を意味してい



る。

## 2. 1 分布関数

液体論における分布関数は、ふつう対象とする分子種について異なる地点における密度の間の相関を表現するものとして取扱われる。そのもっとも基本的なものは、密度-密度相関関数  $G_{ij}(r, r')$  として知られるもので、

$$G_{ij}(r, r') = \langle n_i(r) n_j(r') \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad (2.1.1)$$

で定義される。ここで、 $i, j$  はそれぞれ対象とする分子種を、 $n_i(r), n_j(r')$  はそれぞれの地点における密度、 $n_i, n_j$  は体系全体としてみたときの密度をあらわす。さらに表面を考えなければ液体は均一であるから (2.1.1) 式は

$$G_{ij}(r) = \langle n_i(r) n_j(0) \rangle - \langle n_i \rangle \langle n_j \rangle \quad (2.1.2)$$

この密度相関関数を用いることによってさきの部分分子容の表現で体積  $V$  中での粒子数のゆらぎは次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \langle \delta N_i \delta N_j \rangle &= \int \int G_{ij}(r, r') dr dr' \\ &= V \int G_{ij}(r) dr \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

ここで、液体が均質であることを用いた。したがって、部分分子容を知るには対相関関数を知るだけで十分でありより多体の相関関数は必要でないことがわかる。[補注 5] ここでさらに、 $r$  が大きくなるとき  $G_{ij}(r)$  が十分早く 0 になるならば表面の効果は無視でき (2.1.3) 式の積分範囲を無限区間のものに置き換えることができる。

したがって、1 章における無限希釈の部分分子容の表現はこれを用いれば

$$\overline{V}_2 = \langle n_1 \rangle^{-2} \int G_{11}(r) dr - (\langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle)^{-1} \int G_{12}(r) dr \quad (2.1.4)$$

で与えられることになる。さらに、相関関数のフーリエ変換  $\tilde{G}_{ij}(r)$  を用いれば次のようになる。

$$\overline{V}_2 = \langle n_1 \rangle^{-2} \cdot \tilde{G}_{11}(0) - (\langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle)^{-1} \cdot \tilde{G}_{12}(0) \quad (2.1.5)$$

つまり、液体の構造型を対相関関数をフーリエ変換した形で評価するならその波長無限大の成分こそが重要なのであり、その他の構造に関する情報は無用なのである。これは、いたずらに液体の構造型なるものを論うことの無益さを示している。

密度-密度相関関数は、われわれの観測する熱力学量から出発するような分布関数である。これに対し、何らかの粒子分布から出発して構成される分布関数がある。これは、異なる地点に同時に粒子の存在する確率を与えるような関数である。いわゆる

二体の分布関数  $n_{ij}(r, r')$  はある体系が与えられたとき、 $i, j$  に属する粒子間の相関を示すものであり、(2.1.1) 式の密度-密度分布関数の第一項にほぼ相当する。[補注 6] この二体分布関数は、十分遠方では  $\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  に等しくなる。したがって二体の分布関数  $n_{ij}(r, r')$  を  $\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle$  で割って規格化したものは密度によらず分子間に相関のない十分遠方では 1 となり、何らかの相関のあるときには 1 と異なる値をとる。これを  $g_{ij}(r)$  であらわし規格化した二体分布関数と呼ぶことにする。以降、単に分布関数というと、この規格化された分布関数を指すものとする。なおこれは一般には動径分布関数と呼ばれる。

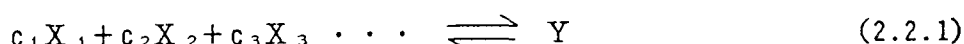
$$g_{ij}(r) = (\langle n_i \rangle \langle n_j \rangle)^{-1} \cdot n_{ij}(r) \quad (2.1.6)$$

さらに一般に三体、四体、・・・の多体の分布についても同様の分布関数が定義される。

## 2. 2 分布関数による体積変化の表現

化学反応においては、原子の数が保存される。つまり、化学反応は分子の組み替えであり、化学反応は反応物がもとの配置と異なる配置をとること、と考えることができる。したがって、化学反応にともなう体積変化は配置の変化にともなう体積変化であるとみなせる。この、配置のしかたを記述したものが前節でみた分布関数であり、体積変化が分布関数と密接な関係にあることが予想される。

簡単のため、極めて単純な反応



を考える。一般の反応はこれを組み合わせたものと考えることができる。このような反応のおきる系が化学平衡にあるとしよう。このとき、反応物  $X_1, X_2, \cdots$  についてすべての配置が実現されている。いくつかの反応物分子がある配置をとったときに、それを何らかの方法で認知し、生成物  $Y$  であると認定するとしてしよう。こうしたとき、反応生成物  $Y$  の総数  $N_Y$  は反応物  $X_1, X_2, \cdots$  についての分布関数  $n(r_1, r_2, \cdots)$  を用いて次の式で与えられる。

$$N_Y = (c_1! \cdot c_2! \cdots)^{-1} \int n(r_1, r_2, \cdots) \cdot \chi(r_1, r_2, \cdots) dr_1 dr_2 \cdots \quad (2.2.2)$$

ここで  $\chi$  は  $Y$  と認定する時に 1 それ以外の時には 0 となる関数である。いわばこの関数にわれわれの  $Y$  に対する観測手段が込められているわけである。(たとえば、光吸収で  $Y$  を定量する場合と、蛍光で定量する場合とでは  $\chi$  は一般に異なるであろう)

ここで、 $x$ はあるごく限られた領域についてのみ1となるものとすれば(2.2.2)式は積分記号をはずして次のようになる。

$$N_Y = (c_1! \cdot c_2! \cdots)^{-1} \cdot n(r_1, r_2, \cdots) \cdot \delta \quad (2.2.3)$$

ここで、 $\delta$ は生成物と認定する領域の大きさに相当する。特に二つの球対称の反応物からYが生成する場合にはもっと具体的に反応物A, B間の距離を  $r$ として

$$x(r) = \begin{cases} 1 & r_0 < r < r_0 + \varepsilon \\ 0 & r < r_0, \quad r > r_0 + \varepsilon \end{cases} \quad (2.2.4)$$

とおいて、Yの総数は

$$N_Y = s^{-1} \cdot n(r) \cdot \delta \quad (2.2.5)$$

となる。ここで、 $s$ は対称数で  $A=B$  のときは2 それ以外の時には1となる。またこのとき $\delta$ は次式のようにになる。

$$\delta = 4\pi r_0^2 \varepsilon \quad (2.2.6)$$

このようにして、Yの総数に対する分布関数による表現が与えられた。[補注7]したがって、1章の(1.3.9)式に代入することによってYを生成する際の体積変化を求めることができる。考える系は無限希釈にあるとしているので反応物濃度はYに比して圧倒的に高いはずである。したがって反応物濃度にYの生成にともなう減少分を考慮する必要はない。平衡定数  $K$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} K &= (N_Y/V) \prod_i (N_i/V)^{-c_i} \\ &= (c_1! \cdot c_2! \cdots)^{-1} \cdot g(r_1, r_2, \cdots) \cdot (\delta/V) \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

つまり、平衡定数は規格化された分布関数と物質認定にともなう操作とから決まっているのである。ここでわれわれが目をつける生成物Yの配置が圧力によって変化しないとするなら体積変化は分布関数によって次のように書ける。

$$\Delta V = -(\sum_i c_i - 1) \kappa \tau kT - kT \frac{\partial \ln g(r_1, r_2, \cdots)}{\partial P} \quad (2.2.8)$$

ここで $\delta$ の圧力依存性を無視した。(2.2.7)式、(2.2.8)式はきわめて重要な役割を担う。これまで液体の構造性と化学反応を結ぶ試みはあまりにも乏しく、両者はしばしばまったく別個のものとして取扱われてきた。この表式はこの両者が深いところで互いに結び付いていることを示すものである。

### 第3章 液体のファンデルワールス描像と体積変化

1、2章で体積変化にかかわるさまざまな諸量の形式論を展開した。本章では、分子のなりたちに踏み込んで液体の構造と体積変化の関わりを検討する。

#### 3.1 分子間力の成り立ち —— 対ポテンシャルエネルギー近似

液体、溶液中において分子は多数の分子と相互作用している。溶液中で、ある分子対 A-B の間に働く力に注目することにしよう。このとき周りの分子はいわば A-B の相互作用の場を提供してくれているものとする。すると A-B 両者の間に働く力は、A-B 間の距離の微小な変化にともなうポテンシャルエネルギー変化で表現される。こうしてえられる A-B 対の間に働く力は、周りに他の分子がどのように配置しているか、またその A-B 間の微小な距離の変化にともなってそれらの配置がいかに変化するかに依存する。したがって、一般に溶液中のある分子の対に注目してその間に働く「固有の力」を純粹に取り出すことはできない、あるいは操作主義の立場からはそのような「固有の力」といった概念は意味を持たないのである。しかし、こういった多体の相互作用の背景になんらかの構成要素、実体があることによってその系をよりよく理解できるならばそれを拒否すべき理由はない。このような立場から最もよくとられるのは、全系のポテンシャルエネルギーが分子対ごとに割り当てられるポテンシャルエネルギーの和であるとする行き方、対ポテンシャルエネルギー近似である。つまり式で書けば

$$U = \sum_{i < j} u_{ij} \quad (2.1.1)$$

となる。ここで、 $u_{ij}$  は  $i$  番目と  $j$  番目の粒子からなる対が他の粒子と相互作用を持たない場合の相互作用エネルギーである。これはまた溶液中において  $i$ - $j$  二分子間に働く分子間力が、 $i$ - $j$  間の直接の相互作用と周りの溶媒分子を通じての間接の相互作用に分けられるとする考え方でもある。

これまでこの対ポテンシャルエネルギー近似に基づいて多くの結晶・液体について考察が行われてきた[0.7]。また近年さかんに行なわれている計算機シミュレーションのほとんどすべてはこの近似に基づいている。このような中でえられた液体に対

する描像は十分満足すべきものでありこの近似の妥当性を裏付ける。さらに、従来行なわれてきた溶媒－溶媒・溶質－溶媒・溶質－溶質相互作用という形で相互作用を捉えようとする溶液現象の理解の枠組も、この線上にあることを指摘しておかねばならないだろう。本研究もこの対ポテンシャルエネルギー近似に基づいて実際の系についての考察を行なう。

### 3.2 ファンデルワールス半径、分子固有の大きさ・ひろがり

前節のように設定された分子間の対ポテンシャルエネルギーは、一般に近距離で働く斥力領域と遠距離で働く引力領域とからなる。図 3.1 にそのおおまかなありさまを示した。このポテンシャルエネルギーの距離微分によって分子間力がえられる。斥力はきわめて大きくその働く領域はきわめてせまい。そして引力は斥力にくらべて弱く、働く領域は遠くにまでおよんでいる。このしごく当然にみえることが、後述する液体に対するファンデルワールスの描像を妥当させている。この節では、分子間力の組立てを論じとくに従来から言われてきたファンデルワールス体積・本質的体積の妥当性を検討する。

これまで、分子間に働く力を記述するのに用いられてきたものにファンデルワールス半径という考えがある。この考えの根底には分子にはそれぞれ固有の大きさ・ひろがりがある、とする考えが横たわっている。いま、A、B 二分子それぞれに割り当てられた固有のひろがり（以下では分子のコアとも呼ぶことにする）を  $C_A$ 、 $C_B$  とする。この主張に基づけば A B 間のポテンシャルエネルギーは次のように書ける。

$$u_{AB}(r, q_A, q_B) = \begin{cases} \infty & (C_A \cap C_B) \neq \phi \\ 0 & (C_A \cap C_B) = \phi \end{cases} \quad (3.2.1)$$

ここで  $r$  は A B 間の距離、 $q_A$ 、 $q_B$  はそれぞれ A、B の分子の配向（分子にかたちがあると見ていることに注意）を示す。また  $(C_A \cap C_B)$  は考える分子の配置において A B 二分子の固有のひろがりの重なりをあらわし、 $\phi$  は重なりがないことを示す。球対称の場合にはもっと具体的に次のようになる。

$$u_{AB}(r) = \begin{cases} \infty & r < r_A + r_B \\ 0 & r > r_A + r_B \end{cases} \quad (3.2.2)$$

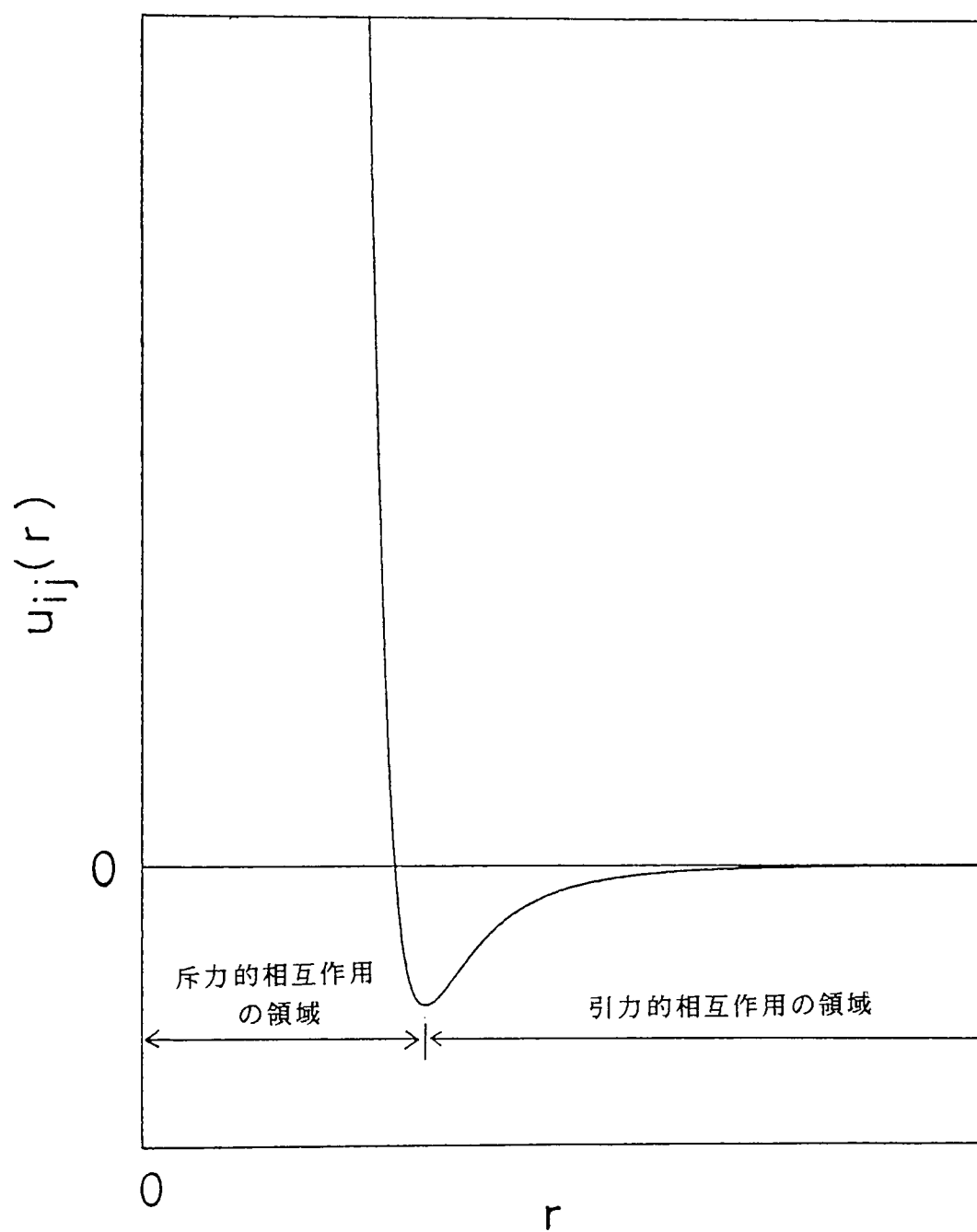


図 3.1. 分子間対ポテンシャルエネルギー  $u_{ij}(r)$  の概念図。近距離におけるきわめて大きな斥力的相互作用の領域と、遠距離におよぶ引力的相互作用の領域とからなる。

ここで  $r_A$ 、 $r_B$  はそれぞれ A、B のファンデルワールス半径とよばれる量である。

このような想定が実際に成立するかどうかを確かめるには球対称分子 AB をとり、AA、BB、AB それぞれの相互作用を測定して最近接分子間距離  $r_{AA}$ 、 $r_{BB}$ 、 $r_{AB}$  を求め

$$r_{AB} = (r_{AA} + r_{BB})/2 \quad (3.2.3)$$

が成立するかどうかを調べればよい。すでにこれについては結晶などで成立が確かめられておりこの考えは広く受け入れられているように思われる [3.1]。

このような、分子それぞれに固有の大きさ・ひろがり割り当てて分子間力を議論する行き方は、巨視的な物体に対してほとんど意識することなく用いられているところのものを分子レベルにまで拡張したものである。われわれが巨視的なレベルで物体の大きさを測るとき、用いる物差しはいくらでも滑らかなものになることを暗黙の前提としている。しかし、分子レベルの問題においては部分分子容でみたような問題が現われてくる。つまり、固有の大きさ・ひろがり、いかに観測されるのかという問題である。固有の大きさが 0 であるような物体はここでは存在しないのである。

上で、固有の大きさ・ひろがりの存在を確認するために球対称の分子間のポテンシャルエネルギーを測定すればよいことを述べた。この場合には固有の大きさが 0 であるような物体を想定する必要はもうとうない。さらに、いわゆる凸体については球対称の分子をそれと相互作用させ、その球面の包絡線をもってこの凸体固有の大きさと定義することができる (図 3.2a)。しかし一般には対象とするものが形を持つ場合

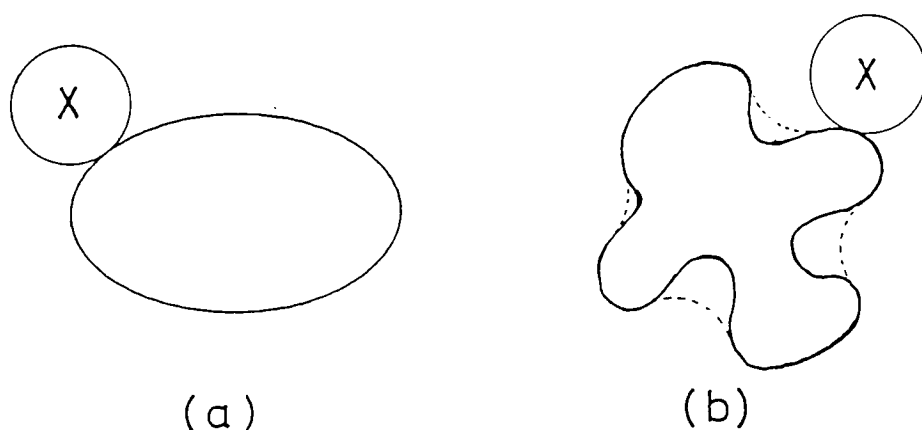


図 3.2. 分子コアの決定に関わる不確定の要素。いずれも実線は、大きさを無視できる作用分子 X を用いて決めた分子コア。作用分子 X が大きさを持つとなると、凸体である (a) の場合には大きさのない作用分子と同じ結果を与えるが、(b) の場合には点線のように分子コアとしてより大きなものを与える。



に測定する道具となる物体に大きさがある限り、固有の大きさ・ひろがりを一意的に決定できない場合が生じる。実際図 3.2b のような場合には凸体と同じようにして固有の大きさを決めようとしても、どのようなサイズの球を持って来るかによって分子固有の大きさは変化する。つまりこの場合、測定手段によって観測にかかる固有の大きさは変化するのである。

こうした問題は巨視的な物体においても現われる。たとえばスポンジの体積を求めることを考えよう。スポンジを段ボール箱に詰めるときにはその外面の寸法からわれわれはスポンジの体積を割り出し箱に何個入るか計算する。しかし、水の中に沈めたスポンジの占める体積を求めるときには、水槽につけどれだけ水かさが増えるかで体積を決める。当然、水に沈めたときの方が体積として小さな値を与える。つまり段ボール箱に詰めるときのように対象がスポンジの孔よりも十分大きい場合と、水に沈めるときのように対象がほぼ連続体とみなしうるような場合とで大きさ・ひろがり異なるのである。この巨視的な場合についての考察からも明らかに、問題は「分子固有の大きさはどれだけか」ではなく、「それを想定することによって分子間相互作用がよりよく理解できるか」そしてもしそうならば、「それはいかに観測されるか」にあるのである。

固有の大きさ・ひろがりといった概念は、われわれが日常接する物体のイメージを分子の世界にまでそのまま外挿したものである。このようなものを想定することによって、われわれはあたかも分子が巨視的な物体であるかのように分子間の相互作用を扱うことができ、分子間相互作用を理解するより親しみ深い枠組を組立てることができる。これが結晶の最近接分子間距離のデータや気相における分子の挙動からも支持されることを思えばなおさらのことであろう。しかしこの一方でそれはあくまで机の上の概念に過ぎず、われわれが何らかの形で測定するものにそのまま対応しないことに注意すべきである。0 章でも述べたように、従来の体積変化の化学はあたかも観測される体積変化にこの分子固有の体積の変化が生のまま反映されるという誤った思いこみから途方もない混乱と貧困をもたらしたのであった。

### 3. 3 液体・溶液に対するファンデルワールス描像

液体における最近接分子間の平均距離はその液体を形作る分子の大きさの程度である。たとえば水の分子容はおよそ  $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であり、もし水分子が単純立方格子

を組んでいるとすればその距離はおおよそ 0.3 nm 程度、ほぼ水の”大きさ”としていわれる値と同程度になる。このことは、液体中において斥力的な相互作用が支配的に働くであろうことをもの語る。これに対して気体中では分子間距離が大きく、引力的な相互作用が支配的となる[0.8]。

これは1章3節で、注目する分子と溶媒分子との相関を見たときにはっきり現われていた。図 1.1 で全体の密度が低いとき溶質・溶媒の粒子数の相関は負であるのに対して、密度の高い領域では正になる。つまり、密度が低いときには溶質 X と溶媒 S はあいまって運動している結果、X が減少するときには S が減少し、X が増大するときには増大する。これは、X と S とが引力的相互作用で結ばれていること、つまり引力的相互作用が支配的であることに相当する。この一方、密度の高い領域では X と S とは互いに反発しあって存在している。X が減少すればこれまで X にはじき飛ばされていた S が流入してくる、つまり、X と S との粒子数の相関は負となる。すなわち高密度 = 液体領域においては斥力的相互作用が支配的なのである。これは、上で行なった分子間の平均距離による単純な考察と一致する。

この描像は統計力学の表式でいえば、カノニカルな系の配置積分

$$Q = \int f(e) \cdot \exp(-e/kT) de \quad (3.3.1)$$

をとるさいに指数部分ではなく、それぞれのエネルギー状態のスペクトル密度  $f(e)$  が支配的な要因となることでもある。とりわけ先にみたような剛体的相互作用のみからなる系では全ポテンシャルエネルギーは 0 か無限大かである。したがって  $Q$  は積分の表式から状態ごとの和に移行させることができ、エネルギー 0 のスペクトル密度そのものになる。このことは、斥力的相互作用の支配的な系ではエネルギー・スペクトルの密度が重要であるという上の指摘を裏付ける。

液体のファンデルワールス描像は結局、このスペクトル密度が液体を理解する鍵であることを教えている。これまでの液体・溶液の化学においては引力的相互作用にあまりに片寄った理解が多かった。従来の体積変化の解釈では斥力的な相互作用に対する配慮は結局のところ「立体効果」というカテゴリーに押し込められ、斥力的相互作用に対する考慮は棚上げしておいて溶質・溶媒の相互作用といえば、イオン-双極子の相互作用、あるいは水素結合といった引力的なもののみが想定されていた。このような状況は早急に改められねばならない。

本研究においては以下、このファンデルワールス描像にしたがい斥力的相互作用に

しぼって考察を行なう。さらに、斥力的相互作用が実際に分子間に働く領域はきわめて狭いので（つまり斥力部分のポテンシャルエネルギーの立上りがきわめて急なので）、これを剛体的なものと置き換え、先の分子コアで分子間力をもっぱら考えることにする。

### 3. 4 剛体的相互作用のみからなる系の性質

本研究では、以下剛体的相互作用のみからなる系についてしばしば取扱うことになる。そこでここでは、簡単にその熱力学的性質を見ておくことにする。

出発点は、剛体的相互作用のみからなる系では内部エネルギーが常に0となることである。このことから  $U$  の体積についての微分は 0 であり次の関係が成立する。

$$(\partial U / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P \quad (3.4.1)$$

$$= 0 \quad (3.4.2)$$

これは粒子数を一定に保つての微分であるが当面粒子数変化は問題にしないのでアークュメントにはあえて書いていない。両式から、次の関係がえられる。

$$(\partial P / \partial T)_V = P/T \quad (3.4.3)$$

$$P/T = f(V, N) \quad (3.4.4)$$

ここで、 $f(V, N)$  は体積と粒子数のみの関数である。つまり剛体的相互作用からのみなる系の圧力と温度の比は体積と粒子数が決まるとある値に定まる。このことから部分分子容に関する諸量にもある制約が課せられていることを容易に示すことができる。

まず、圧縮率については

$$\begin{aligned} \kappa_T &= - (1/V) (\partial V / \partial P)_T \\ &= - (1/VT) [\partial V / \partial (P/T)]_T \\ &= (1/T) \cdot h(V, N) \end{aligned} \quad (3.4.5)$$

$$= (1/P) \cdot f(V, N) \cdot h(V, N) \quad (3.4.6)$$

という関係がえられる。ここで、 $h(V, N)$  は  $f(V, N)$  と同様体積と粒子数のみの関数である。つまり、体積、粒子数一定の条件の下で剛体分子からなる系の圧縮率は、温度上昇、あるいは同じことだが圧力の上昇にともない、それらに反比例して減少するのである。このことは部分分子容に対する並進の寄与  $\kappa_T kT$  が体積と粒子数のみによって決まり温度・圧力によらないということでもある。同じように部分分子容も温度・圧力に直接依存しないことが示せる。

$$\begin{aligned}
\bar{V}_j &= \kappa_T \cdot V \left( \partial P / \partial N_j \right)_{T, V, N_i=j} \\
&= \kappa_T \cdot VT \left[ \partial (P/T) / \partial N_j \right]_{T, V, N_i=j} \\
&= v_j(V, N)
\end{aligned}
\tag{3.4.7}$$

結局、剛体球流体について重要なのは体積・粒子数をいかに設定するかであり、温度・圧力は無関係なのである。

さらに分布関数も体積・粒子数のみの関数となる。このことは、さまざまな配置の間の移行にともなう体積変化が体積のみの関数であること（体積変化は部分分子容の差である）、つまり分布関数の圧力微分が体積・粒子数のみの関数であることから明らかである。（ $P \rightarrow 0, V \rightarrow \infty$  で  $g(r) \rightarrow 1$  であることに注意されたい）

これらのことは結局、前節で述べたように剛体分子からなる系においてはエネルギー・スペクトルの密度のみによって配置積分が表現できることに対応している。

さてこのような目からもう一度、図 1.1 の並進の寄与が部分分子容に占める比を見直してみよう。剛体分子からなる系では(3.4.5)および(3.4.7)式からこの  $\kappa_T kT/V$  は温度によらず一定でなければならない。図 1.1 では”中密度”の領域でこれは大きな温度依存性を持っており、高密度域、液体に相当する領域では温度依存性はほとんど失われている。これは中密度領域においてはファンデルワールス描像が破綻していることを示す一方で、われわれが注目する液体領域ではファンデルワールス描像がきわめてよく成り立つことの証明でもある。

なお図 1.1 からは、温度が高くなれば高くなるほど  $\kappa_T kT/V$  の温度依存性が失われていくことも見てとれる。本研究では述べないが、これはファンデルワールス描像が流体系に対するいわゆる高温展開という摂動論的アプローチと結び付くことに対応している[0.8]。

### 3. 5 剛体分子からなる流体における部分分子容の理解の困難の所在

剛体分子からなる流体においてはさまざまなエネルギー状態を考える必要がなく、問題の所在を見通しよく与えてくれる。部分分子容を決めるために必要な手続きを確認する意味で部分分子容を理解する上の困難を論じる前に、まず剛体分子からなる流体中における質点の部分分子容についての厳密な結果を与えることにしよう。質点については3. 2節で考えた分子固有のひろがりは一点で示される。このことから安易に質点の部分分子容は「並進運動に要する体積」であるかのごときことが空想された

こともある。

図 3.3 のように、大きさを持った剛体分子からなる系 X が質点からなる系 A の中に、質点は通すが X 中の大きさを持った剛体分子は通さない柔らかい半透膜によってしきられて存在しているとしよう。こうすると A に存在する質点の数の期待値  $\langle N_A \rangle$

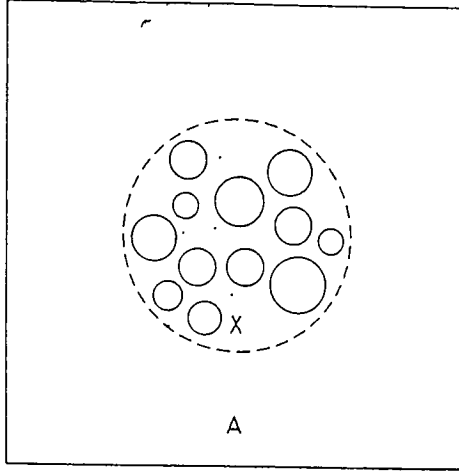


図 3.3. 質点からなる系 A 中に置かれた剛体分子からなる系 X。X は質点のみを通す柔らかい半透膜でしきられ、X の中に質点は入って来れるが X 中の大きさを持った剛体分子は A には入れない。

と X に存在する数の期待値  $\langle N_X \rangle$  の比は

$$\langle N_X \rangle / \langle N_A \rangle = (V_X - V_C) / V_A \quad (3.5.1)$$

に等しい。ここで  $V_X$ 、 $V_A$  はそれぞれ系 X、A の体積  $V_C$  は X 中の剛体分子のコアの体積の総和である。質点の場合には、X 中の剛体分子の配置のいかに問わず  $\langle N_X \rangle$  が一定であることに注意されたい。このように“平衡定数”がえられれば、(1.3.9)式に代入して A から X への移行にともなう体積変化を次のようにえることができる。

$$\Delta V = -kT \frac{\partial \ln(\langle N_X \rangle / \langle N_A \rangle)}{\partial P} \quad (3.5.2)$$

$$= -\kappa_T^A kT + [V_X / (V_X - V_C)] \cdot \kappa_T^X kT \quad (3.5.3)$$

ここで  $\kappa_T^A$ 、 $\kappa_T^X$  はそれぞれ系 A、系 X の圧縮率である。質点からなる流体 A において質点の部分分子容は並進の寄与  $\kappa_T^A kT$  のみからなる。したがって、X 中における質点の部分分子容はこれに (3.5.3) 式の体積変化を加え、

$$\bar{V} = [V_X / (V_X - V_C)] \cdot \kappa_T^X kT \quad (3.5.4)$$

となる。これは 1 章の (1.1.8) 式で  $V_X - V_C$  という大きさの箱の中に相互作用しない粒子を入れたときの圧力増加が  $kT / (V_X - V_C)$  であることから導くことができる。ここでいう  $V_X - V_C$  は従来の枠組でいえば加えた質点の自由体積に相当するわけだがそれはそのままの形でわれわれの観測する部分分子容に反映されるものでないこと

は明らかである。

さて質点の部分分子容を考えるさいには（剛体分子流体の圧縮率は不問に付されたままではあるが）上のようにきわめて簡単にその表現をえることができた。このように質点の場合が簡単に扱えた原因は、質点がXに存在する確率がX中の剛体分子の配置によらず一定であったからである。もし部分分子容を考えようとする剛体分子のコアに大きさがあったならとうていこのような簡単な取扱いのはのぞめない。試みに2次元の剛体円盤について、このような問題がどのように現われるかを図 3.4 に示した。図 3.4a-b に示したような配置を溶媒たる剛体円板Xがそれぞれ占めているしろう。注目する円板Yがそこに受け入れられる確率は図の空白の部分の面積と全系の面積との比になる。明らかにXの配置のいかんによってYが受け入れられる確率は変化する。図 3.4b ではYの受け入れられる確率は 0.15 程度であるが、Xの配置が図 3.4d のようになるとそれはもう 0 になってしまう。こうして問題は、結局、図の空白の部分の面積をXのさまざまな配置について定めるといふ幾何学的問題に帰着する。

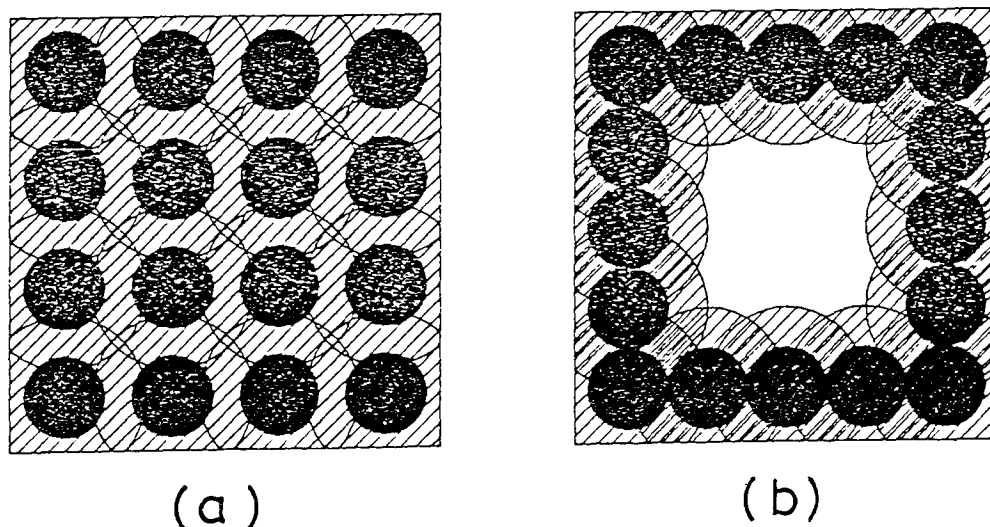


図 3.4. 剛体円板Xからなる2次元系。図中の黒く塗りつぶした円はXのコア(直径 $\sigma_x$ )に相当する。斜線の部分は、それぞれXを中心に描いた直径 $(\sigma_x + \sigma_y)/2$ の円であり、ここに剛体円板Y(直径 $\sigma_y$ )は入ることができない。(a)の場合にはYをこの中に投入したとして、その化学ポテンシャルは無限大になるが、(b)の場合にはある有限の値になる。(この系と接するYからなる系の化学ポテンシャルを考えられたい) なお、(a)はちょうど液体の細胞モデルで、それぞれの分子を格子点上に割り当てたことになっており、液体の細胞モデルの欠陥を示してくれているものでもある。液体分子は格子点から大きくゆらぎ、(b)のような配置を取ることによって細胞モデルでは許されないYの流入を可能にするのである。

これは一見単純にみえてきわめて困難な問題であり、一般の $X$ の配置についてこの空白部分の面積を与えることは不可能である。3次元の場合も同じ困難がある。〔補注 8〕

このように $X$ の配置に依存して受け入れられる確率が複雑に変化する結果、実際にアンサンブル平均を正確にとるにはモンテカルロ計算などの助けを借り数値的に処理するよりほかなくなる。ここに多体問題の固有の困難があるといえよう。剛体分子からなる系に関する数多くの議論も結局は図 3.4 にみるような面積・体積の計算である。たかが体積、されど体積という由縁である。



## 第 4 章 剛体球流体中の化学反応にともなう 体積変化

前章で見たように、液体においては分子間力の斥力的な部分が最も重要な役割を担っている。この章では斥力のみからなる系における体積変化の具体的な計算を通して、分子レベルの相互作用からみた体積変化の描像を明らかにする。

### 4. 1 反応のモデル

ここで取り扱うのは、溶液中に無限希釈量溶けている二個の分子が会合して一個の会合体分子を生成するという二分子会合反応である。

溶液中に A B 2 個の球対称の分子が存在し、これが可逆的に会合するとしよう。この反応系の全相互作用エネルギーは対ポテンシャルエネルギーの和となるものとし、溶媒-溶媒  $u_{ss}$ 、溶媒-溶質  $u_{sx}$  の相互作用としては溶媒が直径  $\sigma_s$ 、溶質が直径  $\sigma_x$  (ここで、X は A、B を指すものとする) であるような剛体球間の相互作用を想定する。つまり

$$u_{ss}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_s \\ 0 & r \geq \sigma_s \end{cases} \quad (4.1.1)$$

$$u_{sx}(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma_s + \sigma_x)/2 \\ 0 & r \geq (\sigma_s + \sigma_x)/2 \end{cases} \quad (4.1.1)$$

のような相互作用を考える。

反応物 A、B の間の相互作用はいわば反応座標に相当する。これは反応のエネルギー的な側面を考察するさいには重要だが、体積変化を取り扱う分には問題がないので、ここでは特別の指定を行なわない。ただ A B 間の距離は体積変化を決める上の重要な要素でありこれを見で示すことにする。なお、これらすべてについて量子効果は無視でき古典的な取扱いができるものとする。

### 4. 2 希薄気体中における体積変化

溶液反応の体積変化を具体的に議論する順序としてまず希薄気体における体積変化を取り上げることにしよう。希薄気体では、溶質-溶媒の二体の相互作用のみが問題となり多体の相互作用は考える必要がなく、容易に厳密な結果を得ることができる。これはまた溶媒-溶媒の相互作用を無視し、溶媒をあたかも連続体と見なすのと同等の扱いをしていることでもある。

#### a. 希薄気体中の化学反応にともなう体積変化の表現

希薄気体中でのAB二体の動径分布関数はMayer関数  $f_{AB}(r)$

$$f_{AB}(r) = \exp[-u_{AB}(r)] - 1 \quad (4.2.1)$$

を用いた密度展開の第一項のみで近似できる[4.1]。

$$\ln g_{AB}(r) = -u_{AB}(r)/kT + (\bigcirc_A - \bullet - \bigcirc_B)d \quad (4.2.2)$$

ここで  $d$  は溶媒分子の数密度であり、グラフを結ぶ線分は  $f_{AS}(r)$ 、 $f_{BS}(r)$  にそれぞれ対応する。場の点  $\bullet$  は溶媒Sについてのものでここでは添字を落としてある。したがって、 $\Delta V$  は(2.2.8)式によって

$$\Delta V = -\kappa_T kT [1 + (\bigcirc_A - \bullet - \bigcirc_B)d] \quad (4.2.3)$$

ここで  $\kappa_T kT$  は、溶媒の第二ビリアル係数  $B_{SS}$  を用いて次のようになる。[補注9]

$$\kappa_T kT = V/N - 2B_{SS} \quad (4.2.4)$$

したがって、 $\Delta V$  は

$$\Delta V = -\kappa_T kT - (\bigcirc_A - \bullet - \bigcirc_B) \quad (4.2.5)$$

と書ける。ここで、高次の項  $((\bigcirc_A - \bullet - \bigcirc_B) \cdot B_{SS})$  は落とした。

この式は、希薄気体中の部分分子容の表現からも導くことができる。希薄気体中における部分分子容は次の式で与えられる。

$$\bar{V}_X = \kappa_T kT + 2B_{SX} \quad (4.2.6)$$

ところで、第二ビリアル係数はグラフを用いて

$$B_{SX} = (1/2)(\bigcirc_X - \bullet) \quad (4.2.7)$$

$$B_{S(AB)} = (1/2)[(\bigcirc_A - \bullet) + (\bigcirc_B - \bullet) + (\bigcirc_A - \bullet - \bigcirc_B)] \quad (4.2.8)$$

のように書け、この差は(4.2.5)式の第二項に一致する。

1章でみた表式に則ると、この体積変化中の第二項が反応物の個性を反映するはずであり、また実際そうになっている。以下、この項に絞って議論を進めることにする。

## b. モデル系についての計算

(4.1.4)式第二項には簡単で直接的な幾何学的意味を与えることができる。扱いを簡単にし見通しをよくするため以下A、Bそれぞれの直径は等しく $\sigma$ であるとする。

希薄気体中での化学反応にともなう体積変化は、並進の寄与の変化と第二ビリアル係数の変化の和であった。ここで考えるモデルのように剛体的な相互作用からなる系では、第二ビリアル係数はちょうど排除体積の半分に等しい。したがって、反応にともなう排除体積(図 4.1 の点線で囲まれた部分に相当する)の変化がまさに(4.2.5)式の第二項なのである。体積変化は反応の前後での排除体積の変化つまり、図 4.1 の斜線部分の体積に等しい。(4.2.5)式第二項のグラフの値はまさにこの部分の体積に一致する。つまり観測される体積変化は、並進の寄与の変化としての $-kT$ と排除体積の大きさに相当する球を水槽の中でくっつけた時に巨視的なレベルの操作で見出される体積変化との和なのである。

上のように問題は図の斜線の部分の体積の計算という幾何学的な問題に還元されたわけである。実際にこれを計算すると

$$\Delta V = \begin{cases} -(\pi/6)(\sigma + \sigma_s)^3 + (\pi/4)(\sigma + \sigma_s)^2 l - (\pi/12)l^3 & l < \sigma + \sigma_s \\ 0 & l \geq \sigma + \sigma_s \end{cases} \quad (4.2.9)$$

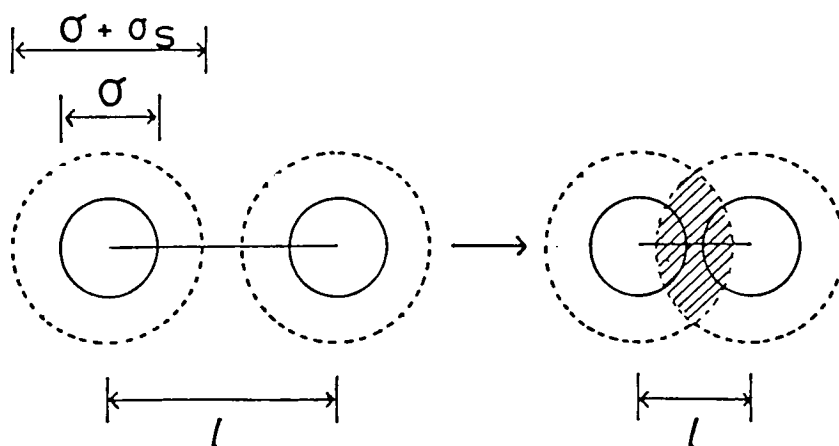


図 4.1. 剛体球分子(直径 $\sigma_s$ )からなる希薄気体中の剛体球分子(直径 $\sigma$ )同士の反応。  
 $l$ が $\sigma + \sigma_s$ よりも小さくなると、排除体積をあらわす球(図中の点線)同士の重なりがおこり、配置の体積変化が観測されるようになる。

特に A B の結合距離が  $\sigma$ 、すなわち A と B が接触しているときには

$$\Delta V = -\frac{\pi}{6} \sigma_s^3 \left[ 1 + \frac{3\sigma}{2\sigma_s} \right] \quad (4.2.10)$$

という結果をえる。これは大きく次の二つのことを告げてくれるものといえる。

まず第一に従来言われていた「固有の体積変化」なるものは、われわれの観測する体積変化をなんら説明するものではないということである。これまで述べた並進の寄与については置くとして、配置の寄与のついてさえこれは正しい体積変化に対する描像を与えない。とくに、単に二つの反応物が接触するのみで配置の体積変化が現れ観測にかかるということは従来の「固有の体積変化」のとうてい説明できるところではない。さらに「固有の体積変化」に対する「補正項」としてこの不一致を処理しようにも、式の上での処理はかえって見通しを悪くし、はっきりした化学的な体積変化の描像を与えてくれるものではない。従来の考えの不十分さとして、先に並進の寄与への配慮の欠如を挙げたが、従来の考えは配置の寄与についても有効たりえないのである。これは、すでに3章でも述べたことであるが「固有の大きさ・ひろがり」というものはあくまでも紙の上の概念であって、われわれが実際に観測する量でないことに照応している。

さらに、「固有の体積変化」という考えは体積変化を決める要因として溶媒の性質よりは反応物の性質の方に強く傾いた考えである。ところが皮肉なことにここでえられた希薄気体中における体積変化の結果は反応物のサイズよりも溶媒のサイズに強く依存する。A、B 2 分子が接触している場合について（(4.2.10)式）実際に計算してみよう。たとえば、 $\sigma = \sigma_s = 0.2 \text{ nm}$  とすると体積変化は  $-6.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  である。これから  $\sigma_s$  を大きくして  $0.3 \text{ nm}$  にとれば  $\Delta V$  は  $-18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  に、一方  $\sigma$  を大きくして  $0.3 \text{ nm}$  にとれば  $\Delta V$  は  $-8.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  になる。つまり溶媒の直径を5割増しすると体積変化が約3倍になるのに対し反応物の直径を同じく5割増ししても体積変化の大きさは3割程度増えるにすぎない。従来の反応物に偏った見方の誤りは明らかである。

このように従来の見方が根本から誤っていたことが明らかになったわけだが、希薄気体特有の問題も見ておかねばならない。体積変化についてえられた結果の内、配置の寄与の部分が液体における体積変化を占うことになるわけだが、それは普通の溶液

反応で知られているものよりもはるかに絶対値として大きな値をとる。またそれは大きなサイズに対する依存性を示す。このことは液体における多体的相互作用が物質をより没個性的にふるまわせる方向に働くことをもの語る。

#### 4.3 剛体球流体の動径分布関数

密度が高まるにつれ、動径分布関数の密度展開においてより高次の項が重要となり前節のような見通しのよい議論はできなくなる。幸いにして剛体球流体の動径分布関数については計算機シミュレーション[4.2] 積分方程式[4.3]・scaled particle 理論[4.4]によるすぐれた研究があり、動径分布関数の形はかなりのところまで知られている。

図 4.2 に計算機実験からえられた動径分布関数  $g(r)$  のありさまを示す。動径分布関数は分子同士が接触するところに大きなピークをもち、さらに  $2\sigma$  の距離のあたりに小さな第二ピークがある。これらの構造は密度を高めると一層顕著になる。この動径分布関数の大まかな様相は実在の液体について X 線回折の結果などからえられるものとよく一致しておりファンデルワールス描像の妥当性をもの語る。分子間力を剛

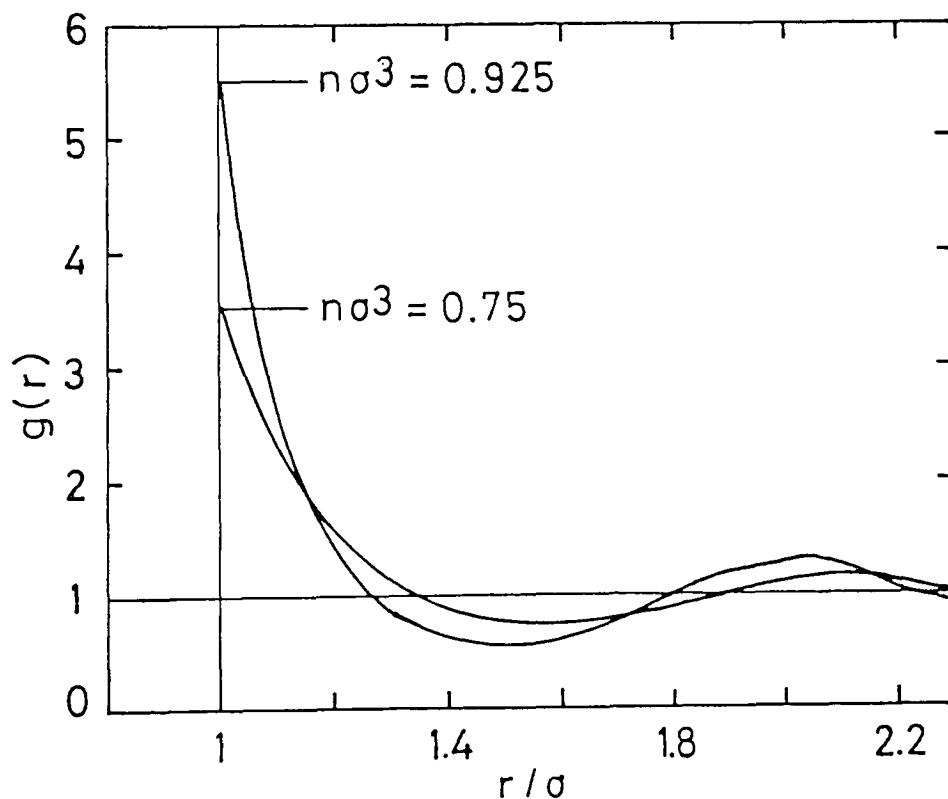


図 4.2. 剛体球流体の動径分布関数[4.2]。図中  $n$  は剛体球分子の数密度であり、 $\sigma$  は剛体球の直径。

体的な相互作用に置き換えたことによる実在の液体の動径分布関数との最大の相違は最初のピークの形にあらわれる。実在の液体では、第一ピークからより短い距離に向かって見たときにピークの落ちかたが剛体球流体と異なり緩やかである。これは実在分子の斥力部分がほぼ剛体的と考えてよい挙動を示すものの、それに加えてある程度の無視できない柔らかさを持っていることによる。図 4.2 に見る剛体球流体の鋭い落ち込みは、実在の分子の斥力を剛体的相互作用に置き換えたことから生まれたものであり、一般に剛体分子からなる流体の分布関数の特徴でもある。

図 4.2 に示されるような粒子分布において、注目する分子の近傍で動径分布関数が大きな値を取ることに注目したい。これは、仮にベンゼン溶媒中でシクロペンタジエンと無水マレイン酸の Diels-Alder 反応を行なう際、シクロペンタジエン分子の周囲の無水マレイン酸濃度は両者の間に特殊な引力がなくとも溶液全体の平均の濃度より数倍高くなっているということを告げるものである。このような構造は二体の間の相互作用はこの場合σよりも遠くへはおよばないから、周りの分子との多体的な相互作用に由来するものであることは明らかである。

この挙動には分子間に働く力という視点から眺めることによって、きわめて直観的な説明を与えることができる。分子間に働く力は 3.1 節で述べたように周りの分子の配置、およびその配置が注目する分子対の距離の変化にともないかに変化するかに依存する。ここでは注目する分子対を A B とし、周りの分子は常に平衡における配置をとるものとして考えることにする。これはいわば注目する分子対 A B をある距離はなして固定し、その他の分子をその周りで熱平衡に達するまで運動させ、その時 A B 間に働く力の平均値を求めることに相当する。こうすると A B の分子間に働く力  $f_{AB}(r)$  として

$$\langle f_{AB}(r) \rangle = -\langle \partial U(r) / \partial r \rangle \quad (4.3.1)$$

$$= kT [d \ln g_{AB}(r) / dr] \quad (4.3.2)$$

がえられる。[補注 10] 図 4.2 から明らかに分子近傍では引力が働く。これを概念的に説明するはきわめて簡単である。図 4.3 に示すように A B 両分子が接近して存在するときには、A から見て B の背後からあるいは B から見て A の背後から周りの分子が相互作用をおよぼす（＝衝突する）かたちになる。周りの分子は斥力的相互作用しか及ぼさないから、この配置での周りの分子からの作用は、A B 間の距離を押し縮めようとする向きに働くことは明らかであろう。このような平均の力という立場

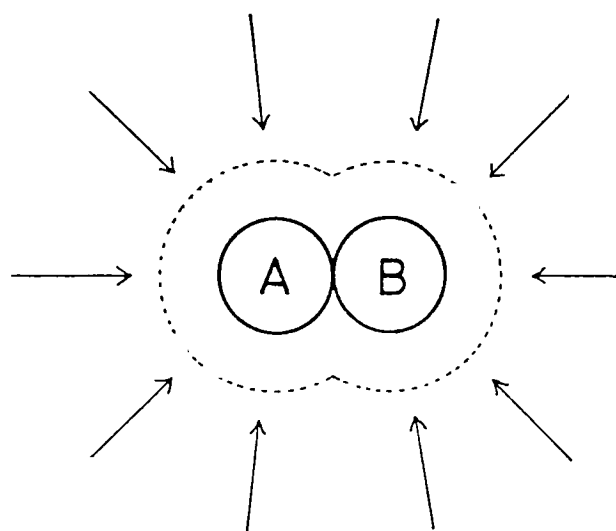


図 4.3. 接触した2分子に周りから働く力。図の点線は排除体積の領域に対応する。

からの剛体球流体の構造に対する理解は分子間距離が0、つまり分子同士が重なり合うような場合に、有用で厳密な表現を与えることが知られている。また分布関数の階級方程式はこのような視点から液体構造を眺めたことに相当すると考えることもできる。しかし本研究ではこのような立場からの考察は以後行なわないのでこれ以上立ち入った議論はしないでおくことにする。

#### 4. 4 剛体球流体中における接触錯体生成にともなう体積変化

##### a. 計算の方法

ここではいわゆる Carnahan-Starling 型の近似式[4.5]

$$g(\sigma) = (1/3)g^{PC}(\sigma) + (2/3)g^{spt}(\sigma) \quad (4.4.1)$$

を用いることにする。ここで、上つき PC は Percus-Yevick 方程式からの動径分布関数を spt は Scaled Particle 理論からの動径分布関数を示す。この近似式は溶液についてもよく成り立つことが計算機シミュレーションによって確かめられており[4.6]、ここではそれを無限希釈状態にまで拡張する。この式の利点は動径分布関数が解析的な形で与えられることで、溶媒の密度、溶媒・溶質分子のサイズの関数として次のように書き下すことができる。

$$g_{AB}(\sigma_{AB}) = \frac{1}{1-\eta} + \frac{3}{2} \frac{\eta}{(1-\eta)^2} \frac{\sigma}{\sigma_s} + \frac{1}{2} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} \left(\frac{\sigma}{\sigma_s}\right)^2 \quad (4.4.2)$$

ここで、 $\sigma$  は考える溶質分子 A、B の直径から

$$\sigma = 2\sigma_A\sigma_B/(\sigma_A + \sigma_B) \quad (4.4.3)$$

で定義される反応物のサイズ、 $\eta$ は溶媒のパッキング率で溶媒の数密度を  $n_s$  として

$$\eta = (\pi/6)n_s\sigma^3 \quad (4.4.4)$$

つまり溶媒分子のコアの体積の総和と容器の体積の比である。

こうして、動径分布関数の表現が与えられれば、接触錯体生成の体積変化は次式に(4.2.2)式を入れることによってえることができる。

$$\begin{aligned} \Delta V &= -\kappa_T kT - kT \frac{\partial \ln g_{AB}(\sigma_{AB})}{\partial P} \\ &= -\kappa_T kT - kT \frac{\partial \eta}{\partial P} \frac{d \ln g_{AB}(\sigma_{AB})}{d \eta} \\ &= -\kappa_T kT \left[ 1 + \eta \frac{d \ln g_{AB}(\sigma_{AB})}{d \eta} \right] \end{aligned} \quad (4.4.5)$$

ここで必要な圧縮率の値は(4.4.1)式の動径分布関数の値を用いてビリアル式

$$P = (NkT/V)(1 + 4\eta \cdot g(\sigma_s)) \quad (4.4.6)$$

によってえることができる。

#### b. 接触錯体生成にともなう体積変化のふるまい

aで計算の道具立ては整ったわけで、あと適当に条件を設定することにより、さまざまな条件下での接触錯体生成反応の体積変化を求めることができる。まず、体積変化に占める並進、配置の寄与がパッキング率とともにどのように変化するかをみた。

図 4.4 には、体積変化を並進の寄与  $\kappa_T kT$  で割ったものをパッキング率に対して描いた。図中の  $\sigma/\sigma_s = 0$  の場合は 3.5 節で与えた剛体分子からなる流体中の質点の場合に相当し、ちょうど質点の部分分子容をプロットしていることになっている。

(質点同士の接触錯体の生成は、質点が融合して 2 分子が 1 分子になることに相当する) 予期される通り、希薄な領域で体積変化は並進の寄与で決まっている(図では 1 になる)が、パッキング率が上がり溶媒-溶質の相関が重要となるにしたがい、配置の寄与が並進の寄与を上回るようになる(図では 2 以上になる)。また反応物のサイズに注目すると、大きさを 0 からだんだん大きくしていくと溶媒のサイズ程度に



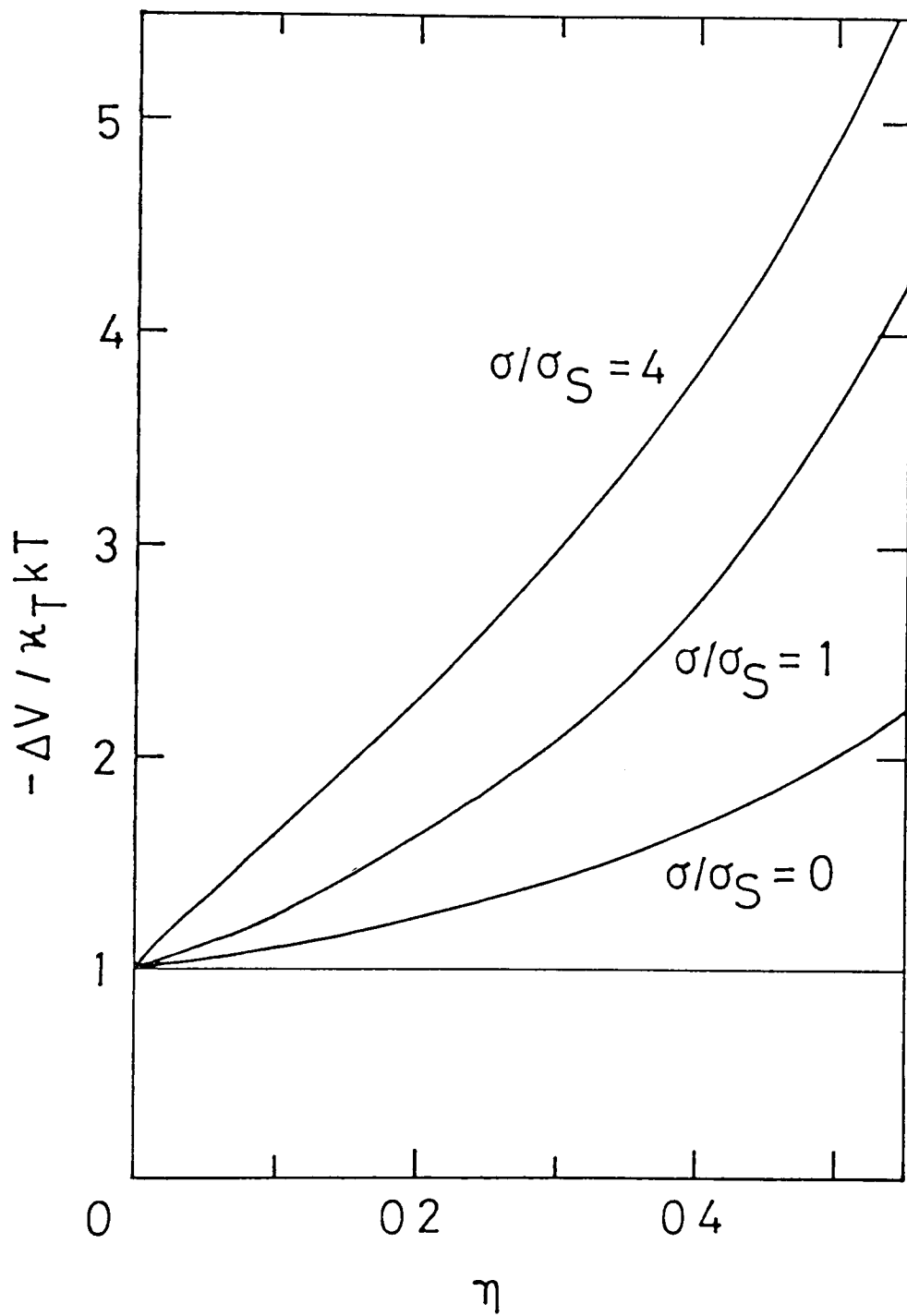


図 4.4. 接触錯体生成にともなう体積変化の密度依存性。図では並進の寄与で割った形で示してある。

なるまで体積変化の大きさはかなり速く増大するがそれ以上になると、体積変化のサイズ依存性は頭打ちになる傾向が認められる。(4.2.10)式によれば、希薄気体中での体積変化は反応物の直径に比例して増大するはずであり、多体的相互作用は反応物の個性を覆い隠す方向に働くようである。

次に現実の系との関連を見るため、温度を 25 °C で一定に保ち圧力を変化させたときの、体積変化の振舞いに注目する。図 4.5 には、溶媒分子のコアの体積を  $50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、直径にすると  $\sigma_s = 0.54 \text{ pm}$  とほぼ四塩化炭素程度の大きさにとった時の体積変化の挙動を示す。圧力の増加とともに最初、体積変化の大きさは急速に減少し 2 kbar 程度からその減少の傾向は幾分弱まり漸減していく。図では並進の寄与も含まれる結果配置の寄与の変化が見難い。配置の寄与の大きさは図の場合、 $\sigma = \sigma_s$  の時、 $\eta$  が 0 の時  $125 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であるのに対し、 $\eta$  が 0.5 では  $4.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  にまでなる。これは並進の寄与が無限大から  $2.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  になるのに比べれば小さい(このために高密度で配置の寄与が支配的な位置を占めるようになるともいえる)が、ことが自らとの相関ではなく、異なる分子との相関であることを考えるときわめて大きな変化である。このことは、3章で触れた多体的相互作用の重要性を如実に示しているといつてよからう。

### c. 実験値との比較

ここで取扱った接触錯体生成反応は現実の系でいえば電荷移動(EDA)錯体の生成反応と同様のものといえる。すでにEDA錯体生成の体積変化について多くの実験値が報告されている。たいていの中性のEDA錯体については体積変化は負で  $-5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  前後の値をとる。

実在の系と先ほどの剛体球系とを比較する際問題となるのは、実在の系の分子のサイズとりわけ溶媒分子のサイズをどの程度にとればよいかである。これにはいくつかの見積もりの方法がある。四塩化炭素について次のような見積もりを行なってみる。

(1) 四塩化炭素の塩素・炭素各原子上にファンデルワールス球を設定し、四塩化炭素のファンデルワールス体積を求める。得られたファンデルワールス体積は  $53.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  で 25 °C、1 atm でのパッキング率は 0.55。

(2) 四塩化炭素の  $(\partial P / \partial T)$  が  $P/T$  になるような剛体球流体のパッキング率： 0.51。

(3) 四塩化炭素の圧縮率を再現する剛体球流体のパッキング率： 0.45。

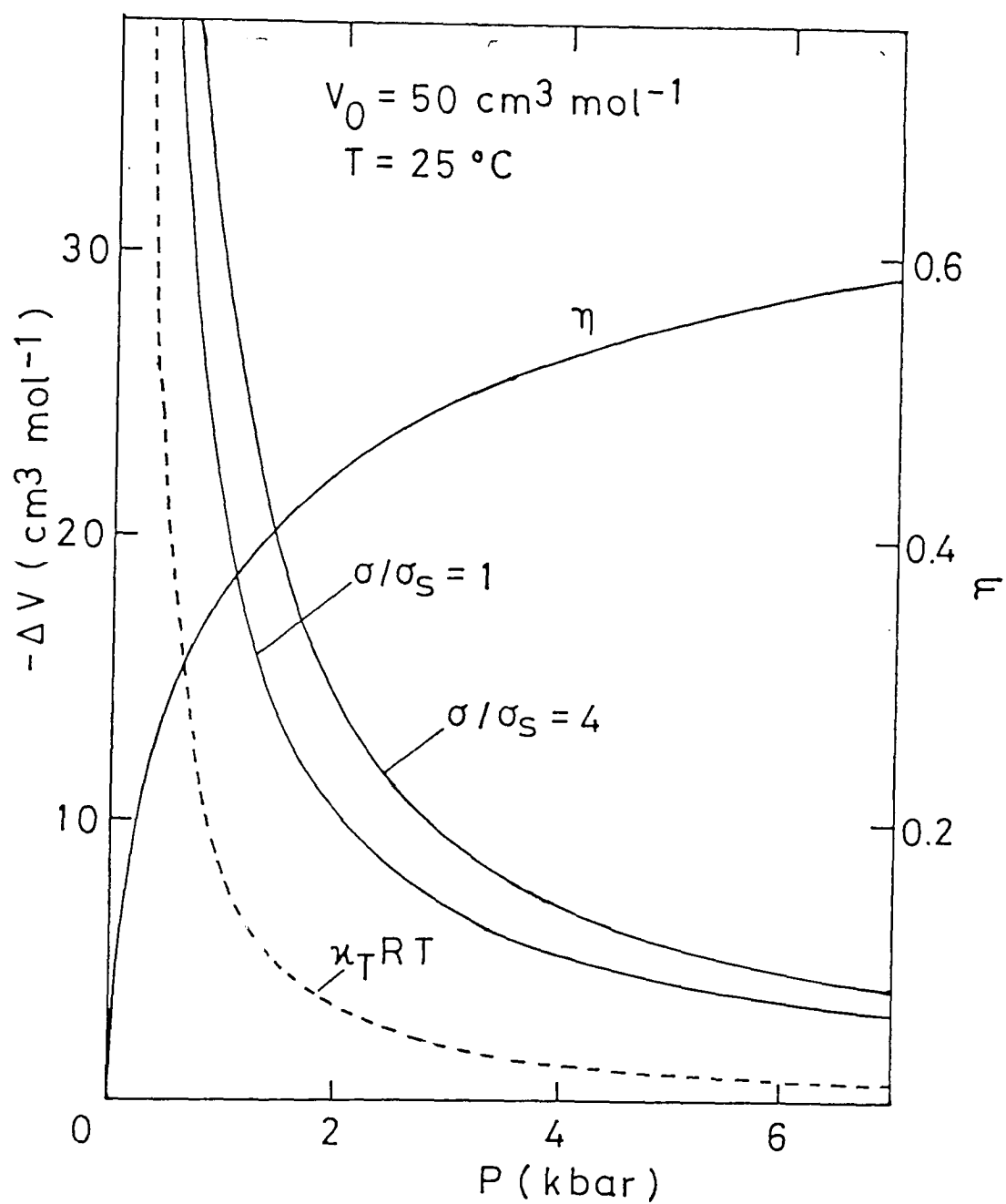


図 4.5. 接触錯体生成にともなう体積変化の圧力依存性。溶媒の分子コアを  $50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  としての計算。

これらから、25 °C、1 atm の四塩化炭素液体に相当する剛体球流体のパッキング率は 0.50 であると見積られる。これは、Chandler が粘性率から見積もった値 0.47 [4.7]とよく一致している。

こうして溶媒についての見積もりができたが、この値を用いて実際の系の体積変化の評価を行なう際には反応物の形・サイズをどのように考慮するかが問題となる。簡単のためここでは、反応物のファンデルワールス体積を計算しそれと等しい体積を有する球で反応物のサイズを評価し、形については不問に付すことにする。

表 4.1 に中山によって実測された TCNE-ベンゼンおよび TCNE-メシチレンの EDA 錯体生成の体積変化の値 [4.8]と、上のようにして評価した体積変化の値を示した。分子の形を球に還元するなどの大胆な近似を考えれば、実験結果との一致は良好である。n-ヘキサン分子は大きく球形からはずれていると考えられる。表にはまた、n-ヘキサン溶媒中におけるヨウ素-ベンゼン錯体の生成に対する体積変化に対する実験値 [4.9]と計算値も示した。ここでは n-ヘキサンのパッキング率をファンデルワールス体積から見積って上と同様に計算してある。これについても、計算値と実験値の一致はきわめてよい。

このような実験値と計算値の一致は体積変化の大きさのみでなく、体積変化の圧力依存性についても見ることができる。体積変化の圧力依存性、 $(\partial \Delta V / \partial P)$  の計算値は上で計算した四塩化炭素溶媒における接触錯体生成反応でおよそ  $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  である。これは多くの EDA 錯体生成反応について知られている体積変化の圧力依存性 [4.10] とほぼ同程度である。

実験と計算の一致・不一致についてさらに反応物のサイズに対する依存性なども検討すべきであるが、現時点におけるさらに進んだ実験値と計算値との比較は、実験上の誤差が大きく不可能である。

表 4.1. EDA 錯体生成にともなう体積変化の実測値と計算値<sup>a)</sup>の比較(単位は  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ )。25 °C、1 気圧での結果。実測値はそれぞれ表の文献の欄のものによった。

反応系	溶媒	実測	計算	文献
ベンゼン + TCNE	四塩化炭素	-3.4	-6.4	[4.8]
メシチレン + TCNE	四塩化炭素	-7.1	-6.5	[4.8]
ベンゼン + ヨウ素	ヘキサン	-5.9	-8.2	[4.9]

<sup>a)</sup>ベンゼン、メシチレン、TCNE(テトラシアノエチレン)、ヨウ素の直径をそれぞれ 0.55、0.64、0.61、0.51 nm ととっての計算。

## 第5章 部分分子容の加成則

古くから（部分）分子容をその分子の成り立ちから説明しようとする試みが行なわれてきたが、その根幹をなすのが部分分子容の加成則である。部分分子容の加成則はある化合物の部分分子容が化合物を構成する原子・基からの寄与の和であるとする。

巨視的な物体の場合にはその体積は物体各部の体積の単純な和であり、体積は物体各部からの独立の寄与の総和であると考えることができる。（部分）分子容の加成則の背景にはこうした巨視的物体との単純なアナロジーがある。1章でも述べたようにこのような考えは原理的には誤っている。しかし現実にはこの巨視的な物体とのアナロジーがよく成立するように見受けられるし、この加成則に基づくさまざまな分子論的な議論が行なわれても来たのである。この章ではこれまで数多くの実験データが集積されているアルカンについて加成則はどの程度まで成立するのか、またどのような条件下で成立するのかを等温・等圧の条件下で検討し、その分子の形との関わりを検討する。

### 5.1 部分分子容の加成則の研究の到達

（部分）分子容の加成則の研究は、分子容については150年、部分分子容についても100年近い研究の歴史を持っている。特に19世紀はその最もはなやかな時代であった。しかし、その後の化学の変貌はこのような研究を色あせたものにし、加成則に対する研究は多く忘れられていった。今日の物理化学の教科書には、もう部分分子容の加成則の身の置き所はなくなっているようにも見える。加成則は今日、理学ではなくむしろ工学の分野において物性推算法として生き永らえているのが現状である。しかし、銘記して置かねばならないことは、部分分子容の加成則をめぐる問題はあくまでも「忘れられた」のであって「乗り越えられた」のではない、ということである。この節では簡単にその歴史的な展開を跡付けるとともに、それがもたらした知見を概観する。

これまで物理化学という学問の成立を、Z. Phys. Chem. の創刊された1887年に求める見解が有力であるが、それに先立って1840年ころから物質の物理的性質と化学的性質のはざまを研究対象とする動きは始まっている。その中心的なテーマとして化学量

論の問題があり、分子容の加成則はその格好の材料となった。この19世紀半ばからの体積の化学を支えた人物 H. Kopp (今日ではむしろ化学史家として知られているかもしれない)の初期における分子容研究の集約ともいえる論文の表題が "Beiträge zur Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen" [5.1]であることはこの時期の化学者の志向を如実にもの語っているように思われる。しかし、19世紀も後半に入るとようやく分子論が確立し議論の展開の視点にも変化が現われてくる。こうした時、J. Traube による部分分子容の加成則に関する研究があらわれた [5.2]。今日行なわれている部分分子容の加成則に関わる研究もその本質的な点においてこの Traube による研究を越えるものではない。むしろ Traube の当時には知られていなかったさまざまな分子論的な物語をそこに投入した結果、混乱だけが増しているようにさえ思われる。

Traube のえた画期的な成果は、まず、ある溶媒中で溶質の示す部分分子容が等温・等圧条件下で加成則を満足することを見出しそれを次のように表わしたことである。

$$\bar{V} = \Phi + \sum n_i v_i \quad (5.1.1)$$

ここで  $n_i$  は分子中に含まれる  $i$  という構成要素(Traube は原子を考えた)の数であり、 $v_i$  はその構成要素の部分分子容に対する寄与である。第一項の  $\Phi$  は Traube 名付ける所の共通体積 Covolumen であり、普通の有機溶媒では  $25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  程度の値をとる。この共通体積に相当する項は最近の研究においても、部分分子容を分子各部の寄与に分割していく際に必要な量として取り入れられている。たとえば寺沢らの扱い [5.3]ではファンデルワールス体積  $V_w$  を用いて部分分子容を

$$\bar{V} = a \cdot V_w + b \quad (5.1.2)$$

のように表わすわけだが、この第二項に(5.1.1)式の  $\Phi$  に相当する項が含まれていることになる。

提唱者の Traube をはじめ多くの人びとによってこれまで多くの物質の部分分子容が測定されこの枠組に沿って解釈がなされた。そして、入り組んだ構造(たとえば環状構造)を持つ物質については(5.1.1)式では不十分であることが明らかとなり、それは(5.1.1)式に対する補正項としてこの枠組の中に組み込まれることになった。

この表式で興味深いのは共通体積という項である。この項は、単純に(5.1.1)式を拡張すれば「何もないもの」の部分分子容に相当する。これは、その当時の気体分子

運動論とも結び付いて分子運動による体積として解釈された。実際、 $\Phi$ の温度・圧力依存性はこの予想を裏付けるように、 $v_i$ の温度・圧力依存性よりも大きな値を示し、またその大きさはファンデルワールス方程式から予測されるようなオーダーのものであった。[補注11]

Traube による部分分子容の加成則の発見とその展開には目覚ましいものがあった。しかし、それに関わる彼のさまざまな見解は、今日的にみればいくつかの欠点を持っている。まず、共通体積なるものについての解釈は明らかに誤りである。すでに1章でみたように、部分分子容に対する並進運動の寄与は  $\kappa_{\text{tr}}kT$  に等しい。これは通常取扱われる液体ではせいぜい  $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  であり Traube によって見いだされた、約  $25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  という  $\Phi$ の大きさをとうてい説明できるものではない。共通体積なるものの起源は、もっと根深い所に求められねばならないはずである。さらに、大きな問題として原子固有の体積へのあまりに強い思い入れがある。これが彼をして共通体積に執着させることになったし、また原子の部分分子容に対する寄与  $v_i$  をさらに原子のコアの体積と、原子の運動による体積とに分割するような方向へ導いたように思われる。彼の総説[5.2]の題名、“Über den Raum der Atome”はその思いを伝えている。すでに3章で詳しく述べたように、このような方向は巨視的なイメージと微視的現象の安易な結合に落ちいく結果をもたらす。彼の苦闘の様は、その後の体積変化の化学における多くの化学者の苦闘の様のようにも見える。

Kopp が最初に分子容の分子論を論じた時代には、分子論・化学量論それ自身が対象であった。分子論がようやく確立する時代に生きた Traube にとってはおのずと問題の立て方は異なることになった。彼は体積から分子を見るのではなく、分子から体積を見ようとした。しかし、体積を分子の世界から見するには従来を越えた理解の枠組が必要とされる。Traube の業績が今日忘れられることになったのは、それを十分に彼が与ええなかったことにあるといえよう。そしてまたそれは今日においても与えられてはいないのである。体積変化の化学の今日の状況はそのことを雄弁にもの語っている。最後にもう一度「部分分子容の加成則は『忘れられた』のであり『乗り越えられた』のではない。」ことを強調して、このいささか長い加成則の研究の跡付けについての節を終えることにする。

## 5.2 部分分子容の加成則のテスト

まず部分分子容の加成則がどの程度成立するものかを検討してみることにしよう。当然のことながら成立しない場合を指摘することはたやすい。加成則からのはずれを指摘し、意味ありげにその加成則からのはずれに分子論的解釈を与えるというのはこれまでも多く行なわれていたところである。しかし、問題は成立しない場合にあるのではなく、成立する場合にあるはずである。ここでは、従来からよく成立するとされている、*n*-アルカンについてどのような条件下で加成則が成立するのかを検討する。

もし *n*-アルカンについて部分分子容の加成則が成立するならば、部分分子容  $\bar{V}$  は対象とするアルカン分子の炭素数を *n* として次のように書けるはずである。

$$\bar{V} = \alpha n + \beta \quad (5.2.1)$$

以下、部分分子容の加成則はこの式に基づいて検討するものとする。

#### a. 純アルカン液体についての加成則

図 5.1 に純アルカン液体の分子容について、1 気圧さまざまな温度での加成則からのはずれをプロットした。加成則はおおまかにはよく成立しているが低分子量のアル

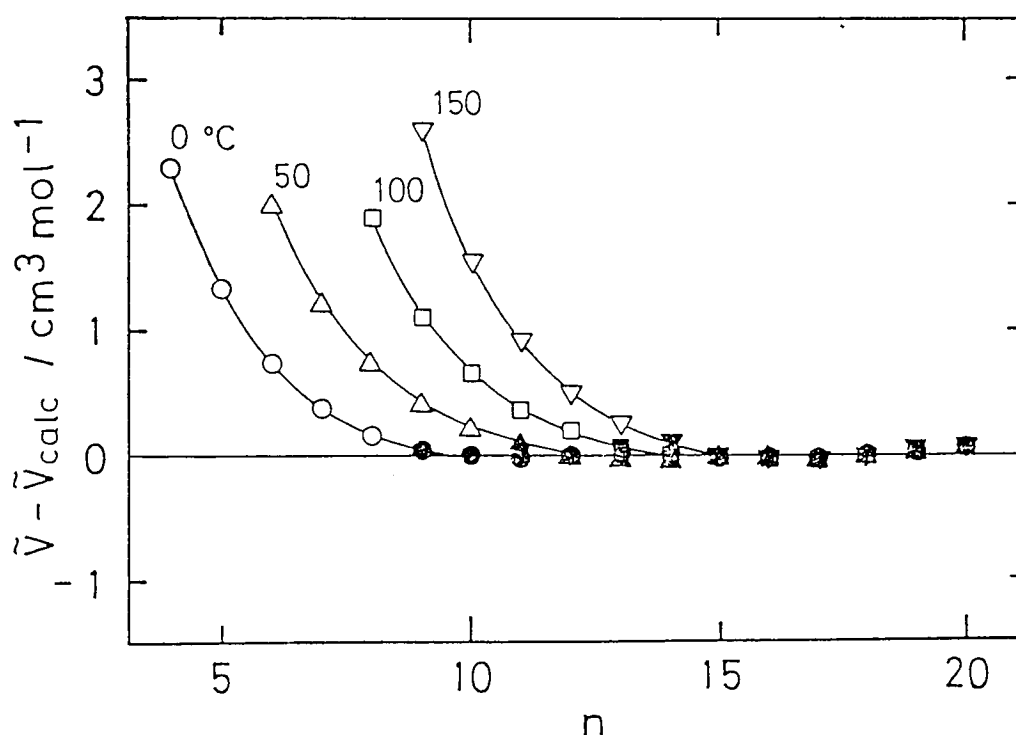


図 5.1. 純 *n*-アルカン液体の分子容の加成則からのはずれ。加成則からの計算値を得るのに用いた加成則の係数は、その温度で液体であるアルカンの内、沸点のより低い 5 個のアルカン(図中の白抜きの点)を除いたものについて 1 次関数に最小二乗法でのせることにより得た。用いた分子容の値は [5.4] による。



ルカンで加成則からの予測より、より大きな分子容が観測されている。温度が高くなるにつれ、高分子量のアルカンも加成則から外れるようになる。これは、沸点が観測する温度に近いものほど加成則からのはずれが大きいという形でまとめることができる。

このはずれは、分子容の温度・圧力依存性についてみるとよりはっきりする。もし、加成則が厳密に成立するならば分子容の温度・圧力微分についても加成則が成立しなければならない。図 5.2、図 5.3 は、 $\partial \bar{V} / \partial T$ 、 $\partial \bar{V} / \partial P$  を炭素数  $n$  についてプロットしたものである。分子容それ自身の加成則についてみられたようなはずれがより明瞭に現れてきている。この純アルカン液体における加成則からのはずれは低級アルカンが比較する温度・圧力のもとでは気体であることを考えれば、十分予測されたことである。

このような加成則からのはずれを 1 章でみた部分分子容の組立ての上から調べると興味深いことに、はずれは配置の寄与ではなく並進の寄与からきていることがわかった。図 5.4 に配置の寄与のみについて加成則(5.2.1)式をあてはめたときの偏差を示す。図 5.1 で見られたようなはずれは消失し、実験誤差範囲内で加成則が成立していることがわかる。

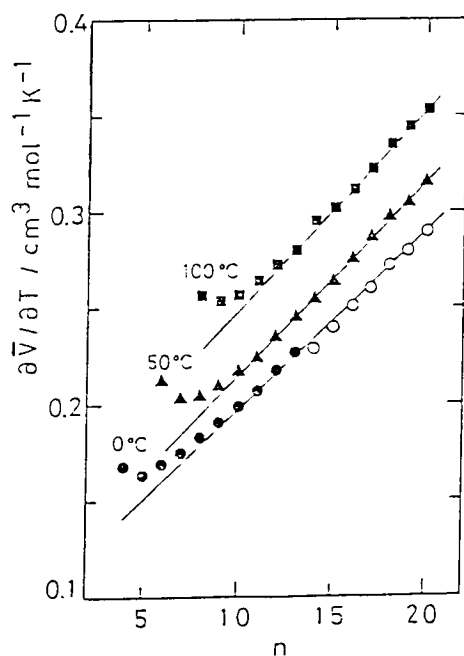


図 5.2. 純  $n$ -アルカンの分子容の温度微分に対する加成則の成立状況。用いた分子容の温度依存性の値は [5.4] による。

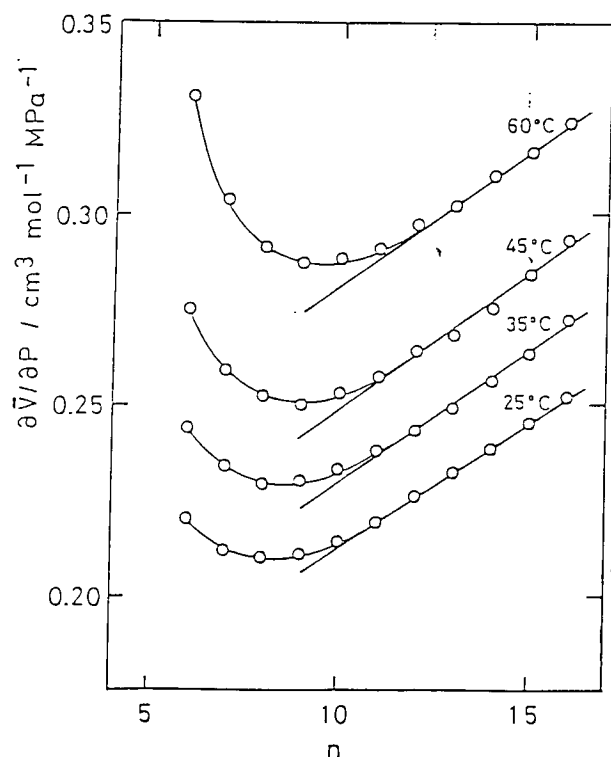


図 5.3. 純  $n$ -アルカンの分子容の圧力微分に対する加成則の成立状況 [5.5]。

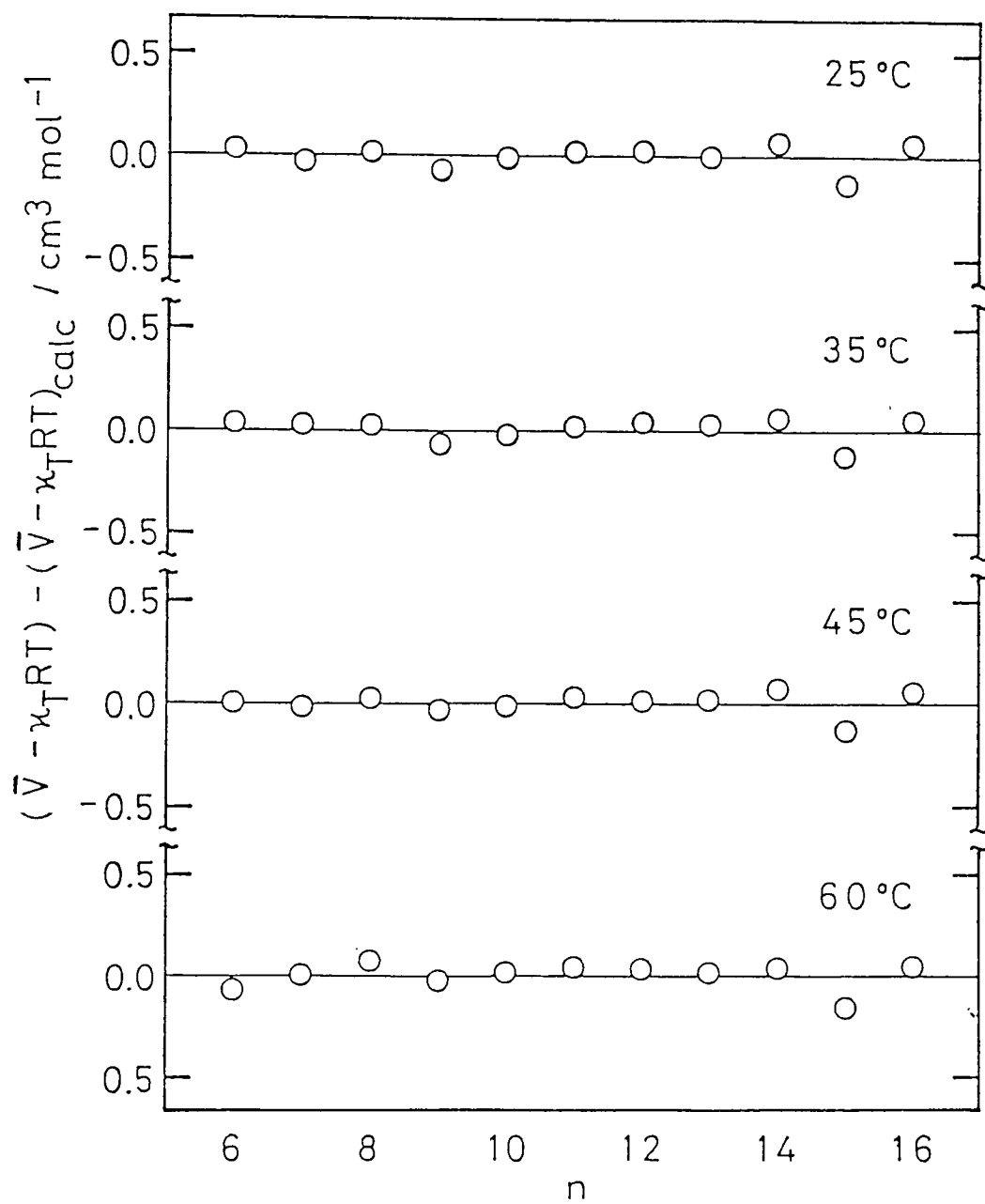


図 5.4. 純  $n$ -アルカンの分子容の配置の寄与に対する加成則の成立状況。用いたデータは[5.5]による。

濃度単位として採用されているという理由から、部分分子容に対する加成則の検討は同じモル分率で比較することにした。

図 5.5 にシクロヘキサンを溶媒ととったとき、加成則の成立状況が比較する濃度によってどう変化するかを示した。アルカン濃度が低くなれば低くなるほど加成則の成立状況はよくなり、無限希釈では実験誤差内で加成則の成立が確認された。他の溶媒についてもこのことは見い出された。いくつかの溶媒について決めた無限希釈条件下での係数  $\alpha$ 、 $\beta$  を表 5.1 に示す。

表 5.1. 種々の溶媒中における n-アルカンの無限希釈における部分分子容の加成則の係数  $\alpha$  と  $\beta$ 。1 気圧下、単位は  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 。

溶媒	温度/°C	$\alpha$	$\beta$	$n^{a)}$	$\sigma^{b)}$	文献 <sup>c)</sup>
シクロヘキサン	25	16.62	32.9	6-16 <sup>d)</sup>	0.07	[5.6]
シクロヘキサン	40	16.70	35.0	6-16 <sup>d)</sup>	0.10	[5.6]
1-クロロナフタレン	25	16.57	26.5	6-16 <sup>e)</sup>	0.14	[5.7]
四塩化炭素	25	16.53	33.4	5-10	0.3	[5.8]
エタノール	25	16.51	34.6	5-10	0.5	[5.9]
ベンゼン	25	16.95	32.1	5-10	0.2	[5.9]
水	23	16	18	2-3	-	[5.10]

<sup>a)</sup> 加成則の係数の決定に用いたアルカンの部分分子容のデータの範囲。

<sup>b)</sup> 加成則からのはずれの標準偏差。

<sup>c)</sup> 加成則の係数の決定に用いたデータの出典。

<sup>d)</sup>  $n = 6-12$  と  $n = 16$  のアルカンのデータ。

<sup>e)</sup>  $n = 6, 7, 8, 12, 15, 16$  のアルカンのデータ。

このように、無限希釈条件で部分分子容の加成則がよく成立することが確認されたわけだが、この条件下、比較する温度・圧力条件下では純粋なものが気体であるようなアルカンにまでも、加成則がおよぶことは驚くべきである。表 5.2 に四塩化炭素、ベンゼン溶媒におけるメタン・エタンの無限希釈での部分分子容の実測値と、炭素数 5 から 10 のアルカンの部分分子容に対する加成則からの外挿値を示した。メタンについては実測値がより大きくなる傾向を持っているようだが、エタンについて加成則からの予測値はほぼ実測値と一致する。

このように、溶液にしたときには無限希釈で加成則がきわめてよく成立するように

このような部分分子容への配置の寄与についての加成則の成立が、液体状態のアルカンをはなれて、検討している温度・圧力の下で気体であるようなアルカンにまでおよばばきわめて一般的な法則として加成則を定式化することができる。しかし、気体状態のアルカンについてまではこのような配置の寄与の加成則の外挿はかなわない。たとえば、エタンでは  $30^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{ atm}$  で  $-370\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  と液体の加成則からの予測値  $61.7\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$  を大きく下回る結果を与える。たしかに、純アルカンの分子容を部分分子容として捉えその配置の寄与に注目することによって、分子容そのものを対象とするよりはるかによく成立する加成則をえることができる。しかし、それは液体状態のものについてのみ可能なようである。、臨界点以上の領域を経由することによって、液体から気体への移行は連続的に可能である。この配置の寄与に対する加成則がそのような連続的変化にともないどのようにふるまうか興味あるところである。

#### b. 溶液における加成則

ある溶媒に一連のアルカンを溶かした溶液について、その溶液におけるアルカンの部分分子容について加成則の成立状況を調べた。異なるアルカンについてその部分分子容を比較するのだから、比較するときの濃度をいかに設定するか、モル分率がよいか、体積変化分率がよいか、．．が問題となる。ここでは、多くの実験家によって

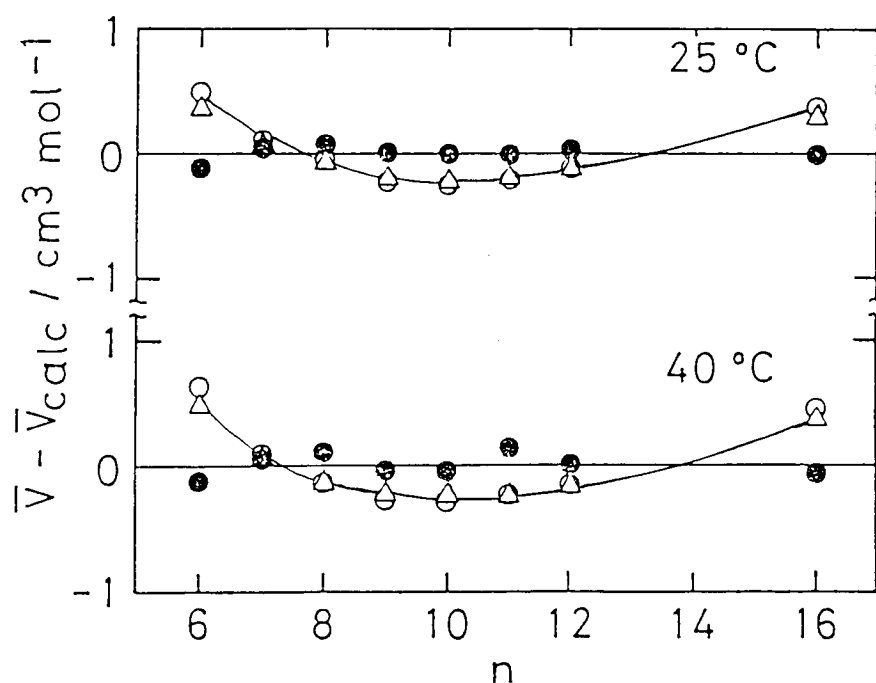


図 5.5. シクロヘキサン中の  $n$ -アルカンの部分分子容に対する加成則のいくつかのモル分率  $x$  における成立状況。1 気圧。○、 $x = 1.0$ ；△、 $x = 0.5$ ；●、 $x = 0$ 。用いたデータは [5.6] による。

表 5.2. メタンとエタンの部分分子容に対する実測値と加成則からの計算値。25 °C、1 気圧における値。単位は  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 。

物質	四塩化炭素中		ベンゼン中	
	実測 <sup>a)</sup>	計算 <sup>b)</sup>	実測 <sup>a)</sup>	計算 <sup>b)</sup>
メタン	52.4	48.9	51.9	49.0
エタン	66.0	66.5	66.1	66.0

<sup>a)</sup> 文献 [5.11]。

<sup>b)</sup> 炭素数 5 から 10 のアルカンのデータから加成則を用いての計算値。

なることが明らかとなった。これは、溶質－溶質の相関を無視できるような条件下で加成則はよく成立すること、つまり溶媒－溶質の相関を考える限りは加成則がよく成立するものであることを示している。(1.1.6)式からいえば次のようになる。

$$\langle \delta N_S \delta N_X \rangle / \langle N_S \rangle \propto n \quad (5.2.2)$$

どうも、理論的にはけっして自明なものとはいえないが、無限希釈の部分分子容に対する加成則は十分信頼するに足る法則（経験則）であると結論せざるをえない。以下、これを前提にして分子のパッキングという視点から加成則で見えてくる部分分子容の挙動、特に係数  $\alpha$  と  $\beta$  のふるまいを検討していく。

### 5.3 加成則の係数、 $\alpha$ 、 $\beta$ の性格

(5.2.1)式の係数  $\alpha$  と  $\beta$  はかなり異なる挙動を示す。一般に  $\alpha$  は  $\beta$  に比して、温度・圧力、あるいは溶媒に対して鈍感である。

巾広い温度・圧力領域で、 $\alpha$  と  $\beta$  の温度・圧力依存性について検討する上で、現時点では純アルカン液体に対する加成則からのデータを用いて議論するしかない。しかし、純アルカン液体と溶媒中での部分分子容の挙動とはさほどことならないようなのでここでは、純アルカン液体についての温度・圧力依存性のデータで全体の描像を描いてみることにする。

図 5.6 には、 $\alpha$  と  $\beta$  の圧力 1 atm での温度依存性、図 5.7 には 0、50、100 °C における圧力依存性を示す。圧力依存性について、200 Mpa までの範囲ならばもっと精度の高いデータが存在するが、ここでは圧力範囲を広くとるため少し精度が落ちるが Bridgman のデータ [5.12] を使用してある。あきらかに  $\alpha$  に比して  $\beta$  の方が大きな依存性を示す。たとえば、1 atm で 0 °C から 100 °C にまでしたときに  $\alpha$  は 16.1

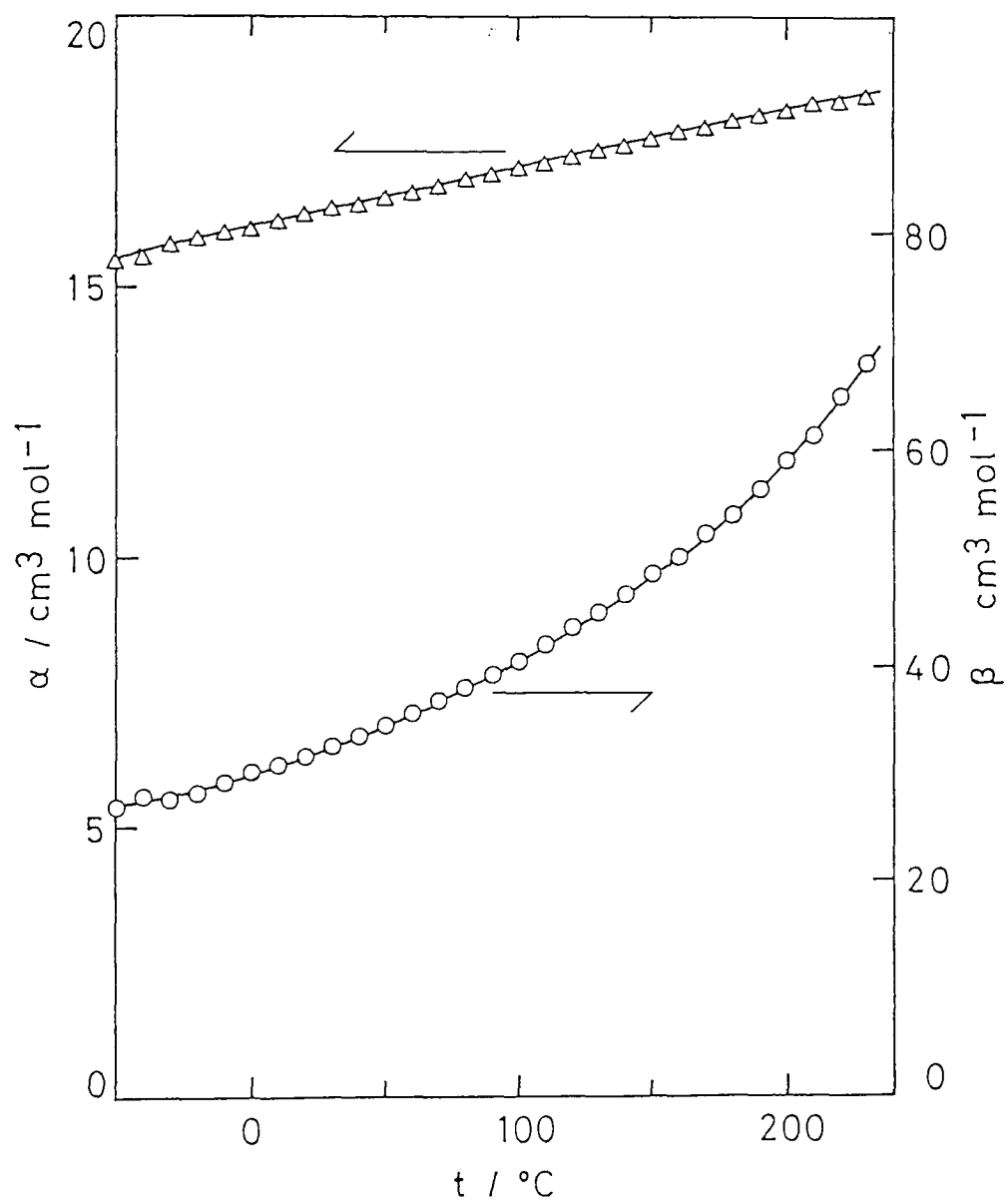


図 5.6. 純 n-アルカンの分子容の加成則の係数  $\alpha$  と  $\beta$  の温度依存性。1 気圧。用いたデータは [5.4] による。

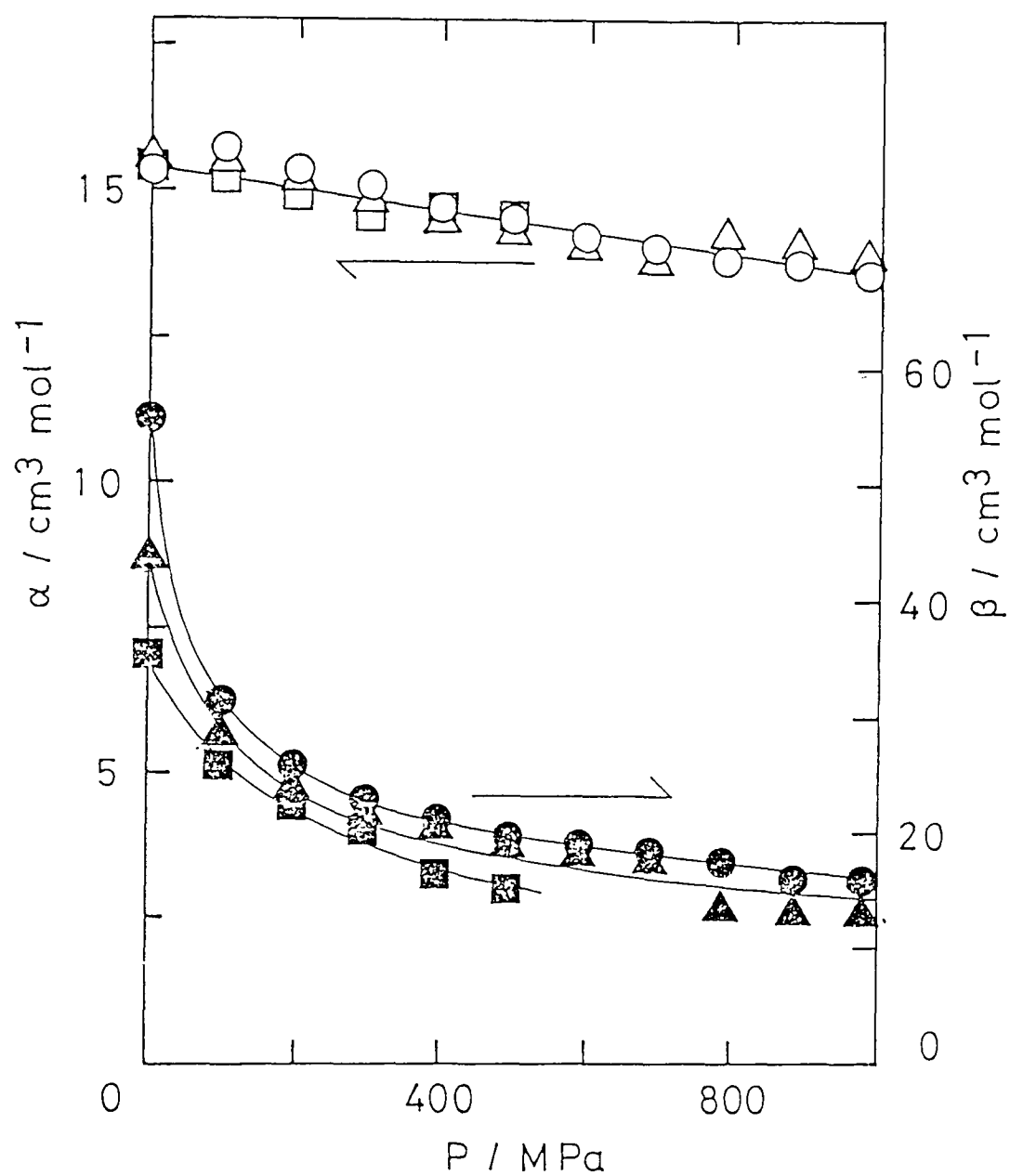


図 5.7 純 n-アルカンの分子容の加成則の係数  $\alpha$  と  $\beta$  の圧力依存性。用いたデータは [5.12] による。

$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $17.2 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  まで、約 7 % の増加を示すのに対し、 $\beta$  は  $30.1 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $40.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  まで約 30 % の増加をみる。また圧力依存性についてみると  $50^\circ\text{C}$  で常圧から  $980 \text{ MPa}$  にまでしたときに  $\alpha$  は  $15.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $13.9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  と約 10 % の減少を示すのに対し、 $\beta$  は  $43.4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $12.9 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  と約 70 % の減少を示す。

このような  $\alpha$  と  $\beta$  の性格のちがいの分子論的な意味は後で論じるとして、この  $\alpha$  と  $\beta$  の圧力依存性のちがいはアルカンの P V T 性質についての興味深い現象と結び付いている。アルカンの等温圧縮率について加成則を前提にすれば

$$\begin{aligned}\kappa_T &= - \frac{1}{\alpha n + \beta} \frac{\partial(\alpha n + \beta)}{\partial P} \\ &= - \frac{1}{\alpha n + \beta} \left[ \frac{\partial \alpha}{\partial P} \cdot n + \frac{\partial \beta}{\partial P} \right] \quad (5.3.1)\end{aligned}$$

となる。圧力をかけるに従って  $\beta$  が急速にその寄与を減じていけば、この値は  $n$  によらなくなり、 $-(1/\alpha)(\partial \alpha / \partial P)$  に接近する。つまり、高圧下では圧縮率はアルカンの種類によらなくなるのである。これは、さまざまな液体について Bridgman が実験的に示したところである [5.12]。

ここまで、純アルカン液体の挙動をみてきたわけであるが、無限希釈における部分分子容からえられる  $\alpha$  と  $\beta$  についてみると、溶媒依存性の問題がある。この溶媒依存性についてみても、 $\alpha$  の方が  $\beta$  に比して鈍感である。表 5.1 の  $\alpha$  の値は、 $16 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $17.0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  までとその変動は約 7 % の巾におさまるのに対し、 $\beta$  は  $18 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $35 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ 、水の値は実験点がわずか 2 点なので除くとしても、 $26.5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  から  $35 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$  と、20 % から 30 % の巾で変化している。

このように  $\beta$  の値が大きく変化することは Traube の見いだした“共通体積”についての挙動に対応するものである。

#### 5.4 アルカン分子のコア

アルカン分子と他の分子との相互作用を考える上で、アルカン分子のコアを何らか



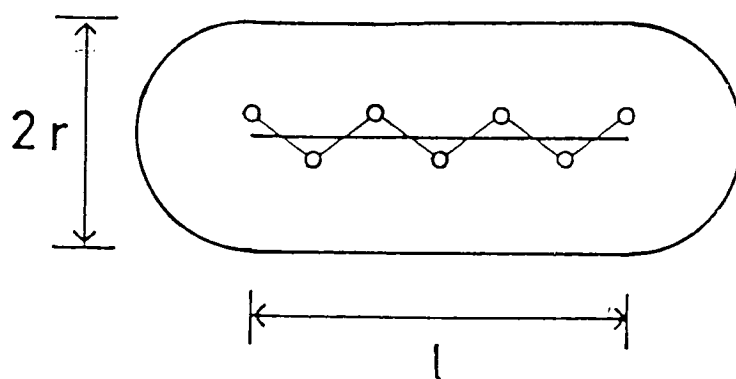


図 5.8.  $n$ -アルカン分子のコアのモデル。シリンダー部分の長さ  $l$  は  $(n-1)d$  に等しくとる。ここで  $d$  はメチレン鎖の繰返し単位の長さの半分で  $127 \text{ pm}$  である。分子の“厚み”  $r$  には、結晶のパッキングから  $229 \text{ pm}$  を用いる。

の形で設定することができれば便利である。もっとも単純なコアとして図 5.8 のように、半径  $r$ 、長さ  $l$  の円柱の両端にやはり半径  $r$  の半球を取り付けたものを考える。このコアのモデルではメチレン基はシリンダー部分に、メチル基は端の半球とシリンダーの一部とを割り当てられている。実際のアルカン分子の分子軸に垂直な断面は円ではなく楕円に近く、末端部のメチル基を半球とみなすにしてもその中心は分子軸上からはずれたところにあると考えるべきである。ここで用いるモデルはこのために実際のアルカン結晶で観察されている炭素数の偶奇による結晶型の変化などは説明できない。しかし、後でも触れるように部分分子容の加成則を議論する分にはこれで今のところは十分である。

今回のモデルの具体的なサイズは次のようにして決めた。シリンダー部の長さはアルカンのジグザグ鎖の繰返し単位を  $2d$ 、炭素数を  $n$  として  $l = (n-1)d$  であると考えることができる。この繰返し単位の長さはアルカン結晶の分子軸方向の長さのデータから  $254 \text{ pm}$  であり  $d = 127 \text{ pm}$  と定まる。問題は、シリンダー・半球の部分の半径  $r$  である。この値はシリンダー部分を最も密に詰めたときそのパッキング率、つまり分子コアの体積  $V_c$  とそれが示す結晶の体積  $V$  の比が

$$V_c/V = 2 \cdot (3)^{1/2} / \pi \quad (5.4.1)$$

となることと、アルカン結晶について室温付近での結晶の分子容の加成則からメチレン基あたり  $13.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (三斜晶系結晶についての値  $13.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  と斜方晶系結晶についての値  $14.0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  との平均値) という値がえられることから  $229 \text{ pm}$  と定めた。

このようなアルカン分子のコアのモデルを用いて、3、4章で考えたような剛体分

子からなる溶媒中でのアルカン分子の挙動を考えていくことにする。

## 5.5 分子各部のパッキング率の相違

部分分子容の加成則は分子各部がそれぞれ独立に部分分子容に寄与することを意味している。そしてこのことは、5.2節でみたように無限希釈状態でアルカンの部分分子容に対する加成則がきわめてよく成立するという実験的な裏付けをもっている。したがって、アルカン分子末端の半球部分そしてシリンダー部分がそのコアの体積をどの程度、部分分子容に反映するものかを見積ることができる。

アルカンの今回のモデルに基づいて分子各部の部分分子容への寄与の度合をみつめることを考えよう。このような観点からは部分分子容は次のように表現される。

$$\bar{V} = \kappa_r kT + a_1 \cdot \pi r^2 d(n-1) + a_2 \cdot (4\pi/3)r^3 \quad (5.5.1)$$

先の $\alpha$ 、 $\beta$ は、この式から

$$\alpha = a_1 \pi r^2 d \quad (5.5.2)$$

$$\beta = a_2 (4\pi/3)r^3 - a_1 \pi r^2 d \quad (5.5.3)$$

で表現されることになる。つまり $\beta$ には $\alpha$ と異なり半球部分の寄与が含まれている。(5.5.1)式と5.2節で決めた 25 °C、1 atm シクロヘキサン中のアルカンの部分分子容の加成則からこの  $a_1$ 、 $a_2$  を求めると

$$a_1 = 1.32 \quad (5.5.4)$$

$$a_2 = 1.54 \quad (5.5.5)$$

ということになる。これからシリンダー部分の方が末端の半球部分に比べて部分分子容への寄与が小さい、つまりよりよくパッキングされていることがわかる。4章で $\beta$ の温度・圧力依存性がより大きいことをみた。それはこの  $a_1$ 、 $a_2$  という視点からみれば(5.5.2)、(5.5.3)式から末端の半球部のパッキング率の温度・圧力依存性がより大きいことに相当するわけである。

こうしてみると、従来、共通体積と呼ばれてきたものの起源もおのずと明らかである。Traube の考えによれば分子を構成する各原子(アルカンについては炭素原子と水素原子)は分子のどの位置にあらうと、部分分子容に対して同じだけの寄与をするのであった。あるいは、今回のように分子のコアの体積を考える寺沢らの扱い[5.3]によれば、ファンデルワールス体積が部分分子容におよぼす寄与は分子の形によらず一定なのであった。

今回の結果は、分子各部に部分分子容に対する独立の寄与を割り当てることは妥当であるが、その寄与のしかたはその部分の”かたち”に依存することを示している。従来の枠組で共通体積などという形で処理されてきたものは、部分分子容への並進の寄与に加えて分子各部のパッキングのされ方の相違を押し込めたものと考えることができる。具体的にいうと今回のモデルからの式(5.4.1)は、部分分子容への配置の寄与に注目すれば

$$V(\text{配置}) = a_1[\pi r^2 d(n-1) + (4\pi/3)r^3] + (a_2 - a_1)(4\pi/3)r^3 \quad (5.5.6)$$

この式で  $a_1$  が(5.1.2)式の  $a$  に、また第二項に並進の寄与を加えたものが  $b$  にそれぞれ対応することになる。つまり、並進の寄与を無視すれば、アルカンについての共通体積なるものはアルカン分子のシリンダー部分と半球部分の、つまりメチレン基部分とメチル基部分のパッキングの相違から生まれてきた量なのである。

## 5.6 アルカン分子の溶解の可逆的仕事から見た部分分子容の加成則

ある系の中に、溶媒分子Sとまったく相互作用しない溶質分子Xが存在するとき、この溶質分子の示す部分分子容の値は1章でのべたように  $\kappa/kT$  に等しい。今、このX分子が溶媒と相互作用するようになったとしよう。このとき全系のギブス自由エネルギーの増分を  $W$  とすればXの部分分子容は  $\partial W/\partial P$  だけ増加する。つまり、Xの部分分子容は次のように書ける。

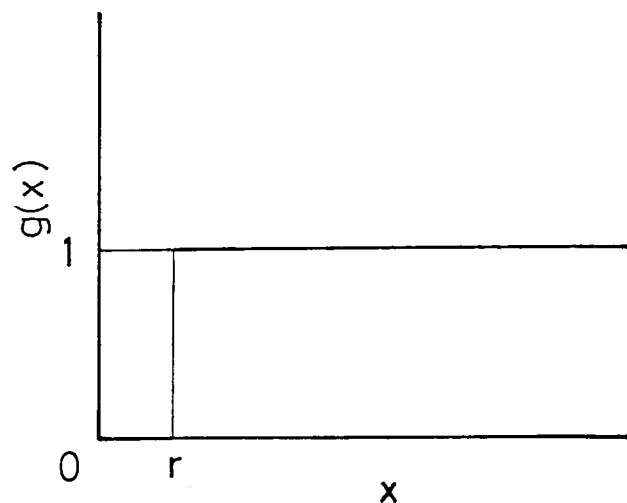
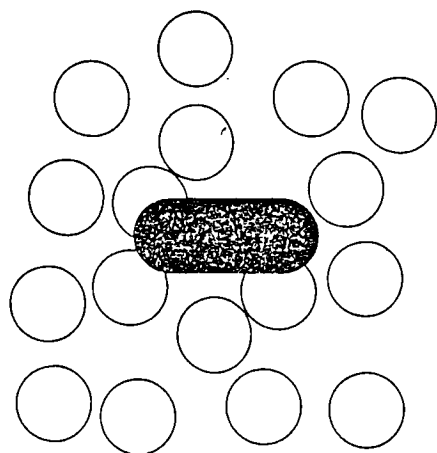
$$\bar{V} = \kappa/kT + \partial W/\partial P \quad (5.6.1)$$

この表式のすぐれた点はよく用いられるエネルギー的な視点を部分分子容の解釈に持ち込めることにある。溶質と溶媒との相互作用を付加するさいに、次の二段階で行なうものとしよう。

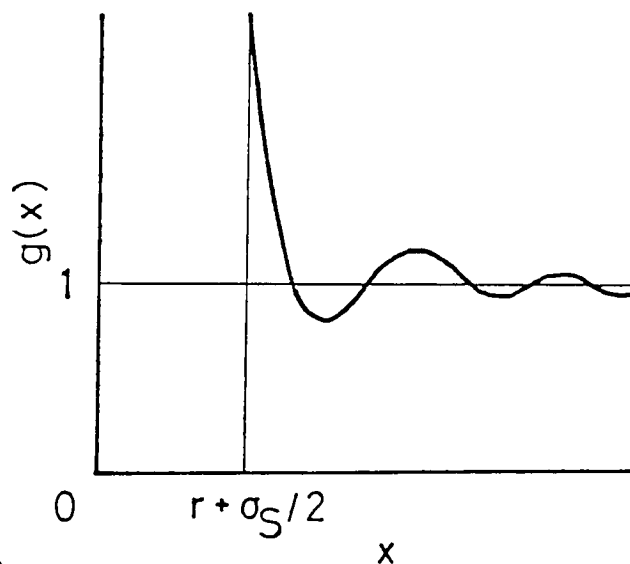
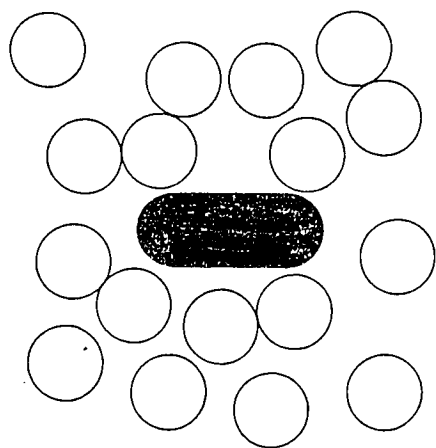
①溶媒の構造的になんら変化を及ぼすことなく、溶媒内に分子コアを形成する。

②分子コアの周りに溶媒の構造を形成する。

それぞれの過程に相当する概念図を図 5.9 に示した。①の過程では分子コアの周りには溶媒分子の構造は存在しない。そのため図にあるように、溶媒分子のコアと溶質分子のコアとの重なりも起きることになる。②の過程は①の状態から溶媒分子の再配列を行なう過程であり、この過程が結局パッキングを決める過程ということになる。この①の過程にともなう可逆的仕事、ギブス自由エネルギー変化は、 $PV_0$  に等しい。②の過程にともなう可逆的仕事が結局問題になるわけだが、ここでは巨視的物体との



①



②

図 5.9. 溶媒中に分子コアを形成する2つのステップ。①溶媒の構造を変化させることなく分子コアを形成する。②分子コアの周りに溶媒分子による液体構造を形成する。①では溶媒の分布は変化しないとしているので、分子コアの周りの溶媒分子の分布は溶媒の1体の分布関数の値1になる。もし考えるコアが広い平らなきわめて薄い板( $r = 0$ )であればこの②の過程は液体中に界面を作る過程にちょうど対応する。

アナロジーで界面エネルギー  $\gamma S_c$  を用いて見積ることにする [5.13]。界面エネルギーは、溶媒内にある界面を作りだすのに必要なエネルギーであり、それはちょうどここで問題にしている構造を持たない溶液に構造を持たせるためのエネルギーに相当している。なお  $\gamma$  は剛体平面と溶媒との間の界面張力であることに注意されたい。

前節の分子コアについて  $W$  を計算すれば次のようになる。

$$W = PV_c + \gamma S_c \quad (5.6.2)$$

$$= P[\pi r^2 l + (4\pi/3)r^3] + \gamma [2\pi r l + 4\pi r^2] \quad (5.6.3)$$

したがって、部分分子容の表現としては配置の寄与に注目して

$$V(\text{配置}) = V_c + (\partial \gamma / \partial P) S_c \quad (5.6.4)$$

$$= [1 + 2y] \cdot \pi r^2 l + [1 + 3y] \cdot (4\pi/3)r^3 \quad (5.6.5)$$

ここで(5.6.5)式の中で

$$y = (\partial \gamma / \partial P)/r$$

と略記した。前節の表式と合せてみれば、分子の各部のパッキングのされ具合を示す  $a_1$ 、 $a_2$  は

$$a_1 = 1 + 2y \quad (5.6.6)$$

$$a_2 = 1 + 3y \quad (5.6.7)$$

となる。つまり実際に観察される  $a_1 < a_2$  という傾向がこれで示されたことになる。この手法で現われたアルカン分子の各部のパッキングの相違は、各部の表面積と体積との比に起因している。すなわちこの扱いでは、表面積が体積に比べて大きければ大きいほどパッキングされにくいのである。

なおここで、 $(\partial \gamma / \partial P)$  という値を問題にしたわけだがこれをシリンダー部分についての値  $a_1$  を用いて見積ると 37 pm、半球部分についての値  $a_2$  を用いて見積ると 41 pm という結果を与え、両者の一致はよい。さらに実験的に知られている界面張力の圧力依存性は、たとえばシクロヘキサン-水界面について  $(\partial \gamma / \partial P)$  は 25 °C、1 atm で 30.4 pm であり [5.14] ここでの取扱いから得られた結果の妥当性を裏付けている。

ここで、分子間の引力的な相互作用については何ら考慮することなく分子各部のパッキングの相違が導き出されたことに注目したい。一つの考えとしてアルカン分子と溶媒分子の間の相互作用ポテンシャルエネルギーの谷がメチレン基の周りの方がメチル基の周りより深いことから、メチレン基がよりよくパッキングされることを想定す

ることが可能である。しかし、このような効果は斥力的な効果に比べて極めて小さい。実際、摂動論的な立場からこの効果を見積ってみるとたかだか数パーセントの効果しかパッキングに及ぼさないことがわかる。引力的相互作用の効果は、大きな静電的相互作用の期待できるような系でない限り分子各部のパッキングの相違を説明するものではない。これは、ファンデルワールスの描像からも首肯されるところである。

## 第6章 部分分子容の加成則と体積変化

これまで化学反応にともなう体積変化が物理化学の立場から正面きって議論されることの少なかった背景には「体積変化は、所詮、反応前後の部分分子容の差にすぎない。」という体積変化を落とした認識があったように思われる。このような見地から見るかぎり体積変化の化学は部分分子容の化学の侍女にすぎず、体積変化の化学に対する活発なアプローチの生まれようもない。たしかに、体積変化は部分分子容の反応前後の差以上のものではなかろう。しかし、部分分子容がいったい何ものであったのだろう。むしろ問題はそこにある。

5章で部分分子容の化学の従来の枠組における主要な武器であった部分分子容の加成則を詳細に検討した。加成則は分子各部からの部分分子容への寄与がそれぞれ独立に決まることを保障する。検討した *n*-アルカンについてこの成立は見事であった。しかし、その分子各部の部分分子容への寄与のしかた、その部位のコアの大きさが部分分子容にいかにあられるか、にはその分子各部の“かたち”が鋭く反映していた。

この分子各部の部分分子容への寄与のしかたの相違について、5章では分子各部の幾何学的な特性、コアの体積と面積の比、に帰着させて解釈を行なった。このような解釈は分子コアを総体として扱おうとする行き方である。しかし、分子コアの各部の示す性質が異なる以上、それをいくつかの構成単位に分割して取り扱う行き方、分割と結合という立場からこれを見直すアプローチはごく自然な行き方といえよう。この分割と結合という操作に、化学反応という概念が結びつく。実際、部分分子容の加成則はある分子に1つ構成単位を付加したさいの部分分子容の増分が一定であることを意味している。これと同様に液体論においても、形を持った分子についてそれをそのまま総体として扱う行き方[6.1]と、いくつかの相互作用のサイトの集まりとして扱う行き方[6.2]として行なわれている。化学反応から部分分子容を見る立場は、この後者の立場に相当する。この章では化学反応にともなう体積変化の立場から部分分子容の加成則を見直しその新たな意味を検討する。

### 6.1 体積変化と分子容の組立て

序言で述べたように体積変化は部分分子容がわかればわかるという関係にある。し

かし、問題は「部分分子容がわかる」とはどういうことかにある。

部分分子容を理解するさまざまな立場がある。中で最も代表的なものは加成則に代表されるように分子の構成単位からどのように部分分子容が組立てられているかを記述する立場である。構成単位  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3 \cdots$  のそれぞれ  $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3 \cdots$  個からなる複合分子  $A$  を考えよう。この立場はこの分子の示す性質  $X_A$  を次のように書き下すことに相当する。

$$X_A = [c_1 X_{A1} + c_2 X_{A2} + c_3 X_{A3} \cdots] + \Delta X_A \quad (6.1.1)$$

つまり、この式の第一項は構成単位の間は何らの関係のない場合の性質であり、複合分子の性質は第二項の  $\Delta X_A$  に現われるわけである。第一項は分子式に対応し第二項はその間の関係、構造を示しているともいえよう。たとえば  $C_3H_6$  という分子式で示される化合物  $A$  を考えよう。この分子の示す性質  $X$  は、

$$X_A = [3X(C) + 6X(H)] + \Delta X_A \quad (6.1.2)$$

と書ける。 $C_3H_6$  という分子式で表わされる物質としては、プロピレンとシクロプロパンという二つが考えられる。性質  $X$  についての二つの物質の差異はこの  $\Delta X_A$  の中にすべて含まれているわけである。

今日もっぱらわれわれが関心を抱くのは、分子の構成単位の数ではなく分子がその構成単位からいかに組立てられているかである。こうしたとき(6.1.1)式の視点は、 $A$ の性質を知ること「わかること」がすなわち  $A$  が構成単位から組立てられる際の変化を知ることであることを告げる。 $X$  を部分分子容と読みかえれば、ある物質の部分分子容を知ること「わかること」はすなわちその物質がその構成要素から組立てられる際の体積変化を知ることにはほかならないのである。

## 6.2 アルカン溶液のモデル

5章で  $n$ -アルカン分子のモデルを与えた。ここでは、 $n$ -アルカン分子を作っていく過程に強く関わる形で、溶液・液体に対するファンデルワールス描像に従い次のようなモデルを導入する。

アルカン分子はその炭素数  $n$  と同じ個数の球対称の構成単位  $M$  からできているものとみなす。この構成単位  $M$  は溶媒分子とは直径  $\sigma$  の剛体球としてふるまい、図 6.1 に示すように分子軸上に等間隔  $l$  で配置するものとする。これに従えば、メチレン基は2個の  $M$  と隣り合っている構成単位  $M$  のことであるし、メチル基は1個の  $M$  と隣り



合っているもののことということになる。

なお溶媒分子も構成単位Mと同じく剛体球とし、その直径を $\sigma_s$ とする。

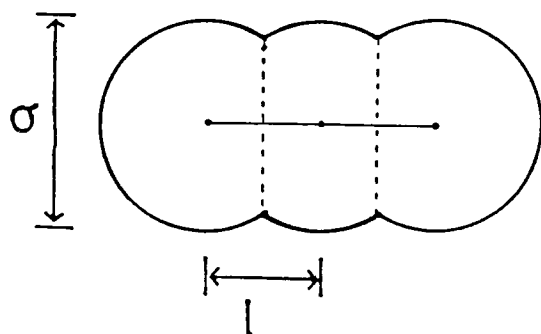


図 6.1. n-アルカン分子のコアのモデル。

### 6.3 体積変化の独立性の仮定と部分分子容の加成則

前節でのべたアルカン分子のモデルについて(6.1.1)式を適用すれば、n 個の炭素原子を含むアルカンの場合、その部分分子容は次のようになる。

$$\bar{V}(n) = nv + \Delta V(n) \quad (6.3.1)$$

ここで、v はM単独での部分分子容である。これに対して加成則が成立するためには $\Delta V(n)$  が次の要件を満たす必要がある。

$$\Delta V(0) = 0 \quad (6.3.2)$$

$$\Delta V(n) = \Delta V(n-1) + \Delta v \quad (6.3.3)$$

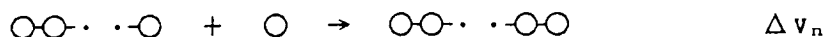
ここで $\Delta v$  は、n によらない定数である。これから、

$$\Delta V(n) = (n - 1) \cdot \Delta v \quad (6.3.4)$$

でなければならない。これには次のような、重合反応の一連の過程を考えることによってもう少しはっきりした意味付けができる。



...



この一連の反応の各段階の体積変化 $\Delta v_2$ 、 $\Delta v_3$ 、 $\cdots$ 、 $\Delta v_n$  がすべて $\Delta v$  に等しい、という主張がすなわち(6.3.3)式の言うところである。この主張を「単位反応の体積変化の独立性の仮定」と呼ぶことにする。

この立場から、部分分子容の加成則を整理すると、

$$\bar{V} = nv + (n - 1) \cdot \Delta v \quad (6.3.5)$$

$$= (v + \Delta v) \cdot n - \Delta v \quad (6.3.6)$$

より、(5.2.1)式の形での加成則の表現では

$$\alpha = v + \Delta v \quad (6.3.7)$$

$$\beta = - \Delta v \quad (6.3.8)$$

ということになる。以下、この表現を用いて加成則と体積変化との関わりを議論していくことにする。その上で並進の寄与を逐一考えていくのは面倒なので、以下の議論では $\beta$ から並進の寄与 $\kappa_{\tau}kT$ を落としたものを同じく $\beta$ と書いて議論することにする。同じ記号を用いるので注意されたい。

なお、5章で用いたモデルからは $\bar{V}$ は

$$\bar{V} = \kappa_{\tau}kT + (n - 1) \cdot V(\text{単位シリンダー}) + 2V(\text{半球}) \quad (6.3.9)$$

となるわけだが、今回の体積変化からの描像にしたがえば単位シリンダー(長さが $d$ で、半径が $r$ の円柱)あたりの部分分子容への寄与 $V(\text{単位シリンダー})$ および半球部分の寄与 $V(\text{半球})$ はそれぞれ

$$V(\text{単位シリンダー}) = v + \Delta v \quad (6.3.10)$$

$$V(\text{半球}) = [v - \kappa_{\tau}kT]/2 \quad (6.3.11)$$

ということになる。つまり5章でみた半球部分とシリンダー部分との差は、アルカンの構成単位 $M$ 単独での部分分子容に対する配置の寄与と、それに体積変化に対する配置の寄与を加えたものとの差に相当するわけである。

#### 6.4 体積変化の独立性の仮定と分布関数

前節でみた体積変化の独立性の仮定は次のような操作を分布関数に対して施していることに対応する。一般に前節で考えた体積変化 $\Delta V(n)$ は $n$ 体の分布関数を用いて次のように書ける。

$$\Delta V(n) = -(n - 1) \cdot \kappa_{\tau}kT - kT \frac{\partial \ln g(r_1, r_2, \dots, r_n)}{\partial P} \quad (6.4.1)$$

先の体積変化の独立性の仮定は、これを次のように書いたことになっている。

$$\Delta V(n) = -(n-1) \cdot \kappa_T kT - (n-1) \cdot kT \frac{\partial \ln g(\lambda)}{\partial P} \quad (6.4.2)$$

つまり  $n$  体の分布関数  $g(r_1, r_2, \dots, r_n)$  が 2 体の分布関数  $g(r)$  によって

$$g(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod g(r_i) \quad (6.4.3)$$

のように書けることを主張するわけである。ここで、 $i$  は最近接の M-M の対を、 $r_i$  はその距離を示す。従来多体の分布関数については Kirkwood の重ね合せ近似が広く用いられてきた [0.7]。Kirkwood の重ね合せ近似においては最近接の対のみならずすべての対についての 2 体の分布関数の積がとられる。体積変化の独立性の仮定、あるいは部分分子容の加成則はこの Kirkwood の重ね合せ近似が、分子間の相関を過大に評価していることを告げる。

実際、Kirkwood の重ね合せ近似は対象とする分子配置で分子が余りに近接するときには破綻するはずのものである。このことは 3 分子の M が反応して、3 分子がちょうど重なりあい 1 分子の M となる (つまり  $\lambda = 0$ ) という極端な場合を考えることによってあからさまな形で示すことができる。明らかに、この反応の体積変化は  $-2v$  に等しい。しかし、Kirkwood の重ね合せ近似はこの反応に対して

$$\Delta V(n) = -2 \kappa_T kT - kT \frac{\partial \ln [g(r_{12}) \cdot g(r_{23}) \cdot g(r_{31})]}{\partial P} \quad (6.4.4)$$

$$= -2 \kappa_T kT - 3kT \frac{\partial \ln g(0)}{\partial P} \quad (6.4.5)$$

$$= \kappa_T kT - 3v \quad (6.4.6)$$

のように正しい結果を与えない。なおここで、 $r_{ij}$  は反応する M 分子に 1, 2, 3 の番号をつけたときの  $i, j$  番目の分子の間の距離である。この一方、体積変化の独立性の仮定・部分分子容の加成則からの要請としての (6.4.3) 式は正しい結果  $-2v$  を与える。

#### 6. 4 希薄気体中における単位反応の体積変化の独立性の仮定の妥当性

前節の最後の部分で、体積変化の独立性の仮定が反応分子が重なり合う極端な場合

について成り立つことをみた。しかし、加成則が環状アルカンに対してやぶれるように、生成する分子の配置によってはこの仮定の成立しない場合があるはずである。高密度流体中における体積変化の取り扱いを実際的に不可能なので、この節では厳密な議論が可能な希薄気体中における体積変化についてこの仮定の妥当性を検討する。

4章で議論したように、希薄気体中における剛体的相互作用をする物体の化学反応にともなう配置の体積変化は、その排除体積の変化という幾何学的な問題に還元される。図 6.2 に 1、2、3 という 3 分子が会合するときのようすを示した。ここでそれぞれの球の排除体積を 1、2、3 という記号で示すことにして、球の重なり の体積をたとえば 1 と 2 の球との重なりならば  $1 \cap 2$  などと書くことにする。4章で述べたように、この  $1 \cap 2$  は 1 と 2 の間の動径分布関数の対数の密度展開の第一項であり、希薄気体においてはちょうど動径分布関数の対数であるかのように扱えることに注意されたい。

上のような記方に従うと、3 分子の会合にともなう体積変化は次のように書ける。

$$\Delta V = - [1 \cap 2 + 2 \cap 3 + 3 \cap 1] + 1 \cap 2 \cap 3 \quad (6.4.1)$$

多体の分布関数を 2 体の分布関数に引き直す上では、この式の第二項をいかに取扱うかが問題となる。体積変化の独立性の仮定はここで

$$3 \cap 1 = 1 \cap 2 \cap 3 \quad (6.4.2)$$

とおくことに相当し Kirkwood の重ね合せ近似は (6.4.1) 式の第二項を無視することになっている。このような近似がそれぞれどのような場合に妥当するかを検討してみることになろう。

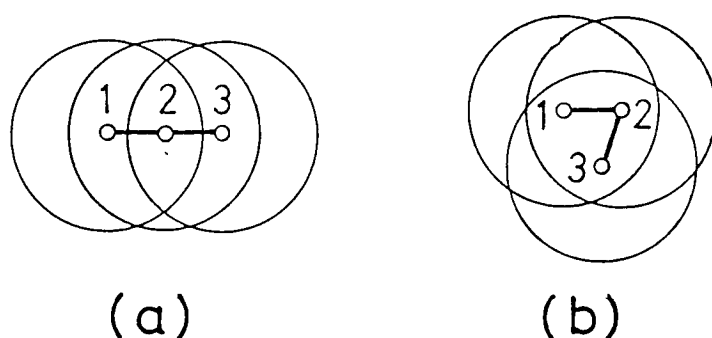


図 6.2. 希薄気体中における 3 分子会合。図中の円はそれぞれ、溶媒分子に対する排除体積に相当する。

まず、体積変化の独立性の仮定の妥当性について見てみよう。図 6.2a の場合には、(6.4.2)式が成立し体積変化が独立になるが、折線型の 図6.2b で折線のなす角度が  $2 \cdot \cos^{-1}[1/(\sigma + \sigma_s)]$  よりも小さいときには成立せず体積変化はもはや独立ではない。したがって体積変化が独立であるためには、できた会合体が直線に近いことが必要であることが結論される。これから、アルカンでも入り組んだ構造を持つものについては加成則が成立しないことが予見できる。実際、環状アルカンでは小員環について加成則が成立しないし、枝分かれのあるアルカンについて加成則からのはずれをいかに評価するかは古くから加成則を語る上での重要なテーマであった。

Kirkwood の重ね合せ近似は 3 個の球が同時に重なる限り、必ず分布関数を過大に評価する。つまり Kirkwood の重ね合せ近似は、3 個の分子が互いに離れているときに妥当するのであって、3 個の分子が互いに近接する場合、とりわけ化合物を作り互いに入組んだ配置をとるような場合には破綻するであろうことがわかる。

ここで議論したのは溶媒の密度のきわめて低い状態の場合についてのものである。密度が高くなれば離れたサイトの間にも相関が生まれここでのような単純な議論は妥当しない。しかし、5 章でみたように、アルカンの加成則は無限希釈条件下できわめて安定に成り立つ法則である。多体的な相互作用が存在して、なおかつ体積変化の独立が成り立つことを示すにはもっと進んだ議論がまたれる。(Kirkwood の重ね合せ近似の改良の試みとしてたとえば [4.3]がある)

## 6.5 二体空孔分布関数を用いての加成則の係数 $\alpha$ 、 $\beta$ の検討

前節までの議論で、加成則が体積変化の計算を 2 体の問題に還元することをみた。この節では、実際にアルカンのモデルに基づいて加成則の係数を定め、その振舞いを検討する。

実際の計算においては、2 体の空孔分布関数を何らかの方法で正しく評価する必要がある。以下の計算では、空孔分布関数が

$$\ln(y(r)) = a_0 + a_1 \cdot (r/\sigma) + a_3 \cdot (r/\sigma)^3 \quad (6.5.1)$$

の 3 次式で表現されるものとし、それぞれの係数を適当に定めることによって空孔分布関数を評価した。(付録 5 を見よ) ここで、(6.5.1)式の係数は、溶媒の密度のみの関数であることに注意されたい。

a.  $\alpha$ 、 $\beta$ の密度およびサイズ依存性

空孔分布関数の具体的な評価ができれば、(6.3.7)と(6.3.8)式に基づいて体積変化 $\Delta v$ と構成単位単独での部分分子容 $v$ の値から $\alpha$ 、 $\beta$ の評価を行なうことができる。ここでは $\alpha$ 、 $\beta$ の密度およびサイズ依存性を検討する。なお、溶媒の密度については4章で用いたパッキング率 $\eta$ 、また $\alpha$ 、 $\beta$ についてはそれぞれMのコアの体積で割った

$$\alpha_r = \alpha / [(\pi/6)\sigma^3] \quad (6.5.2)$$

$$\beta_r = \beta / [(\pi/6)\sigma^3] \quad (6.5.3)$$

という還元量を用いることにする。

図 6.3 には $\alpha$ と $\beta$ の密度依存性を示す。図では、構成単位の直径を溶媒分子の半分にとっている。密度の増大とともに $\alpha$ 、 $\beta$ は急速に減少していく。この両者の減少の割合を比較してみよう。結合距離が $0.4\sigma$ の場合 $\beta$ と $\alpha$ の比は $\eta$ が0(希薄気体の場合に対応する)、0.2、0.4と増大するとき、4.03、2.82、1.96と減少する。明らかに $\beta$ の方が $\alpha$ に比べて大きな密度依存性を示すことがわかる。このことは、5章でみた実験事実と一致する。 $\beta$ の方が $\alpha$ に比べて大きな密度依存性を示すということは見方を変えれば、希薄気体におけるメチル基部分とメチレン基部分のパッキングの大きな差異が密度を高めるにしたがって減少していくことを意味する。つまり多体的な相互作用はより均一なパッキングをもたらすのである。(希薄気体中の挙動については付録4を参照されたい)

図 6.4 は、 $\alpha$ と $\beta$ の溶媒分子のサイズに対する依存性を示す。この図では、構成単位間の結合距離を $0.4\sigma$ にとっている。溶媒のサイズが大きくなるに従い、 $\alpha$ と $\beta$ はともに増大する。そして $\alpha$ 、 $\beta$ ともに溶媒の密度の増加により急速に溶媒分子のサイズに対する依存性を失っていく。 $\alpha$ と $\beta$ ともに密度が高くなるにしたがい、急速にサイズ依存性を失っていくことがわかる。

パッキング率を一定にした条件下で $\alpha$ 、 $\beta$ に対する溶媒効果をみると、 $\eta = 0$ のときには $\sigma_s$ を0(つまり、溶媒を連続体とみなしたとき)から1にすることによって、 $\alpha$ 、 $\beta$ がそれぞれ4.17、13.0倍になるのに対し、 $\eta = 0.2$ のときには2.54、5.78倍、さらに $\eta = 0.4$ では1.81、3.16倍に止まる。多体的相互作用は、溶媒の個性を覆いかくす方向に働くとみてよいようである。また $\alpha$ と $\beta$ の間の溶媒依存性をみると密度依存性と同じく、やはり $\beta$ の方が大きな依存性を示す。この結果前節で

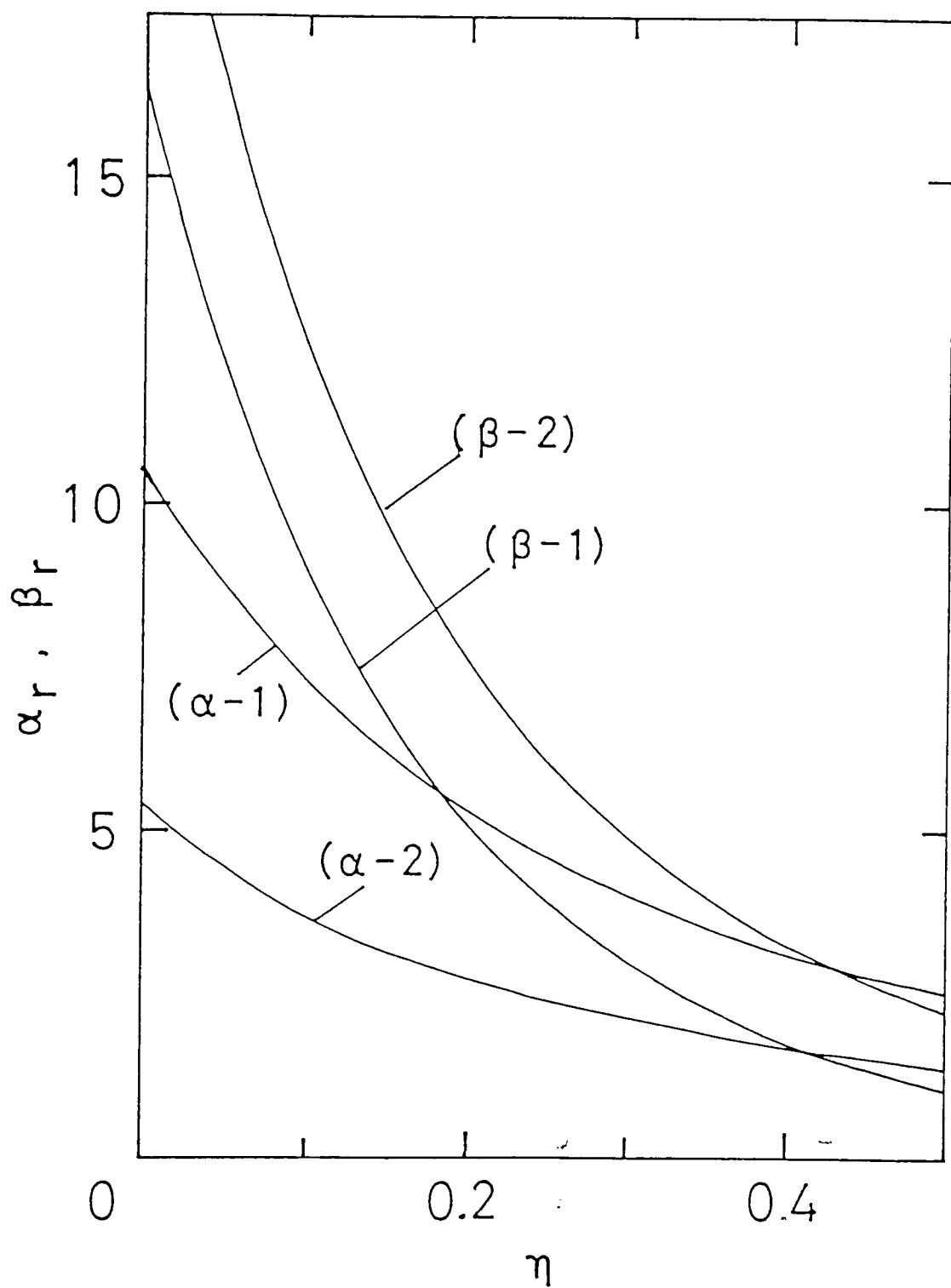


図 6.3. 結合距離  $l$  を  $0.8\sigma$ 、 $0.4\sigma$  にとったときの  $\alpha$  および  $\beta$  の溶媒のパッキング率依存性。 $(\alpha-1)$  と  $(\beta-1)$  は  $l = 0.8\sigma$  に、 $(\alpha-2)$  と  $(\beta-2)$  は  $l = 0.4\sigma$  についての計算値。なお、 $\sigma/\sigma_s$  はいずれにおいても  $0.5$  にとっている。

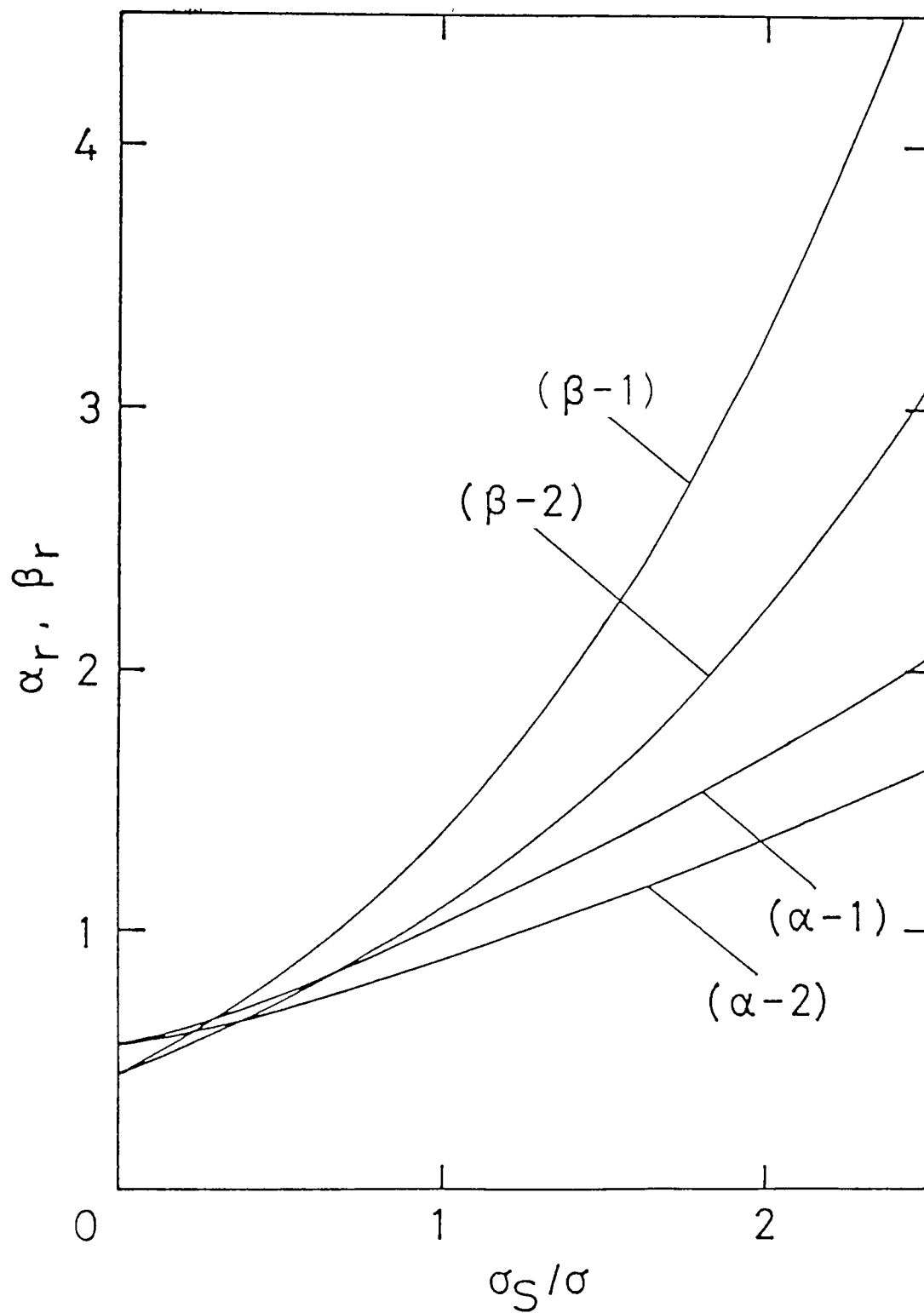


図 6.4.  $\alpha$  および  $\beta$  のアルカン構成単位に対する依存性。 $(\alpha-1)$  と  $(\beta-1)$  は  $\eta = 0.4$  に、 $(\alpha-2)$  と  $(\beta-2)$  は  $\eta = 0.5$  についての計算値。なお結合距離  $\lambda$  は  $0.4\sigma$  ととってある。



見たように、希薄気体においては $\beta$ の方が $\alpha$ に比してきわめて大きな溶媒サイズ依存性を示すわけだが、密度が高くなるにしたがいこの両者の溶媒分子のサイズへの依存性の差は小さくなっていくのである。なお、この図 6.4 からは一見すると、構成単位のサイズが大きくなると、 $\alpha$ 、 $\beta$ が減少するように見える。 $\alpha$ 、 $\beta$ の大きさ自身は $\sigma_s$ を一定にして構成単位の直径を大きくすれば、大きくなるが、その大きくなり方が構成単位のコアの体積変化の増加よりも小さい。このため、図では(6.5.2)、(6.5.3)式で表わされるような還元された量を取っているので、図のようにあたかも $\alpha$ 、 $\beta$ が減少するような挙動が見えるのである。

このように、密度を高くすることによって溶媒のサイズに対する依存性、密度に対する依存性が減少し、それらはまた5章でみた分子各部のパッキング率の差異を減少させる方向に作用することが明らかとなった。これは密度が高くなるにつれ、あたかも溶媒が連続体であるかのように扱えることを意味する。従来、溶媒を連続体として取扱ってさほど大きな破綻の現われない場合のあったことはこのことに基づいているのであろう。

#### b. 現実系との比較

えられた空孔分布関数についての表現を用いて、アルカンの構成単位として用いた球の直径 $\sigma$ と結合距離 $l$ を求めてみよう。四塩化炭素溶媒中でアルカンの部分分子容についての加成則から実験的に

$$\alpha = 16.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (6.5.4)$$

$$\beta = 30.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (6.5.5)$$

であることがわかっている。(6.3.7)および(6.3.8)式から $v$ と $\Delta v$ は容易にえられ、この $v$ を再現する $\sigma$ を求め、その後 $\Delta v$ を再現する $l$ を求めるという手順で、 $\sigma$ 、 $l$ を決める。計算にあたってはまず、四塩化炭素溶媒に相当する剛体球流体を特徴付けるパラメーター（剛体球直径 $\sigma_s$ とパッキング率 $\eta$ ）を決めなければならない。ここでは、4章と同じ値を採用する。さらに、必要な溶媒の圧縮率、圧力は先の空孔分布関数とビリアル定理から算出されるものを用いた。このような道具立てが整うと、最適の $\sigma$ 、 $l$ を求める計算は逐次近似法を用いて容易に行なうことができる。えられた $\sigma$ 、 $l$ はそれぞれ

$$\sigma = 393 \text{ pm} \quad (6.5.6)$$

$$l = 127 \text{ pm} \quad (6.5.7)$$

であった。これらはいずれも、結晶のデータから予測されるものとよく合致している。図 6.5 には 5 章で結晶のデータから得たアルカン分子のコアと、今回えたアルカン分子のコア、さらにより実際に近い分子の形に似せたものとして各炭素原子上に直径 0.2 nm の球を設定したものを描いた。異なる考察から得られたもの同士でありながらよく合致しているといえよう。

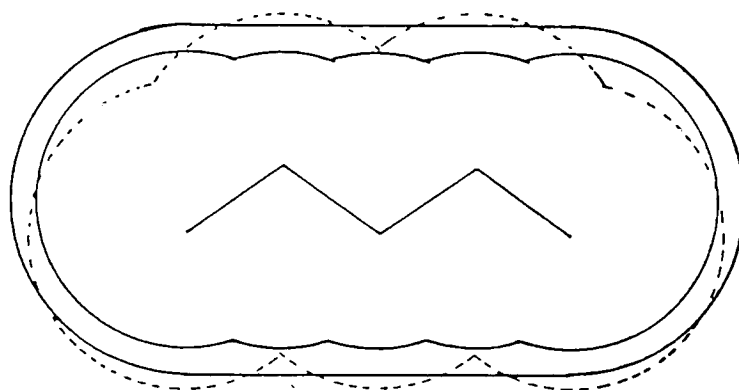


図 6.5. 得られた n-アルカン分子コアの比較。図中の外側の実線は、5 章の結晶のパッキングについての考察からえられた分子コアであり、内側の実線はアルカンが球対称の構成単位からなっているとして部分分子容の加成則の係数から計算されたものである。図の破線は、X線回析などからえられているアルカン分子骨格[3.1b]の各炭素原子の上にそれぞれ半径 0.2 nm のファンデルワールス球を描いたもの。(メチル基のファンデルワールス半径は 0.2 nm とされている[3.1a])

現実系との比較で次に問題になるのは、圧力・温度依存性である。ファンデルワールスの描像に忠実に考えるとこれはまず第一義的には溶媒の密度に対する依存性ということになる。ここでは、もっとも直接的な密度依存性である圧力への依存性を調べる。

実験的にある溶媒中での無限希釈の部分分子容の圧力依存性を系統的に検討したものは存在しない。ここでは純アルカン液体についての配置の部分分子容についての加成則が無限希釈の部分分子容と同じ挙動をするものとして比較する。加成則の係数を得るためのデータとしては 5 章で述べた Bridgman のものは精度が十分でないので、近年の Scaife-Lyon による測定結果[6.3]を用いた。図 6.6 にみられるように  $\alpha$ 、 $\beta$ ともに減少し、 $\beta$ の方が圧力依存性が大きいというおおまかな挙動に対しては計算

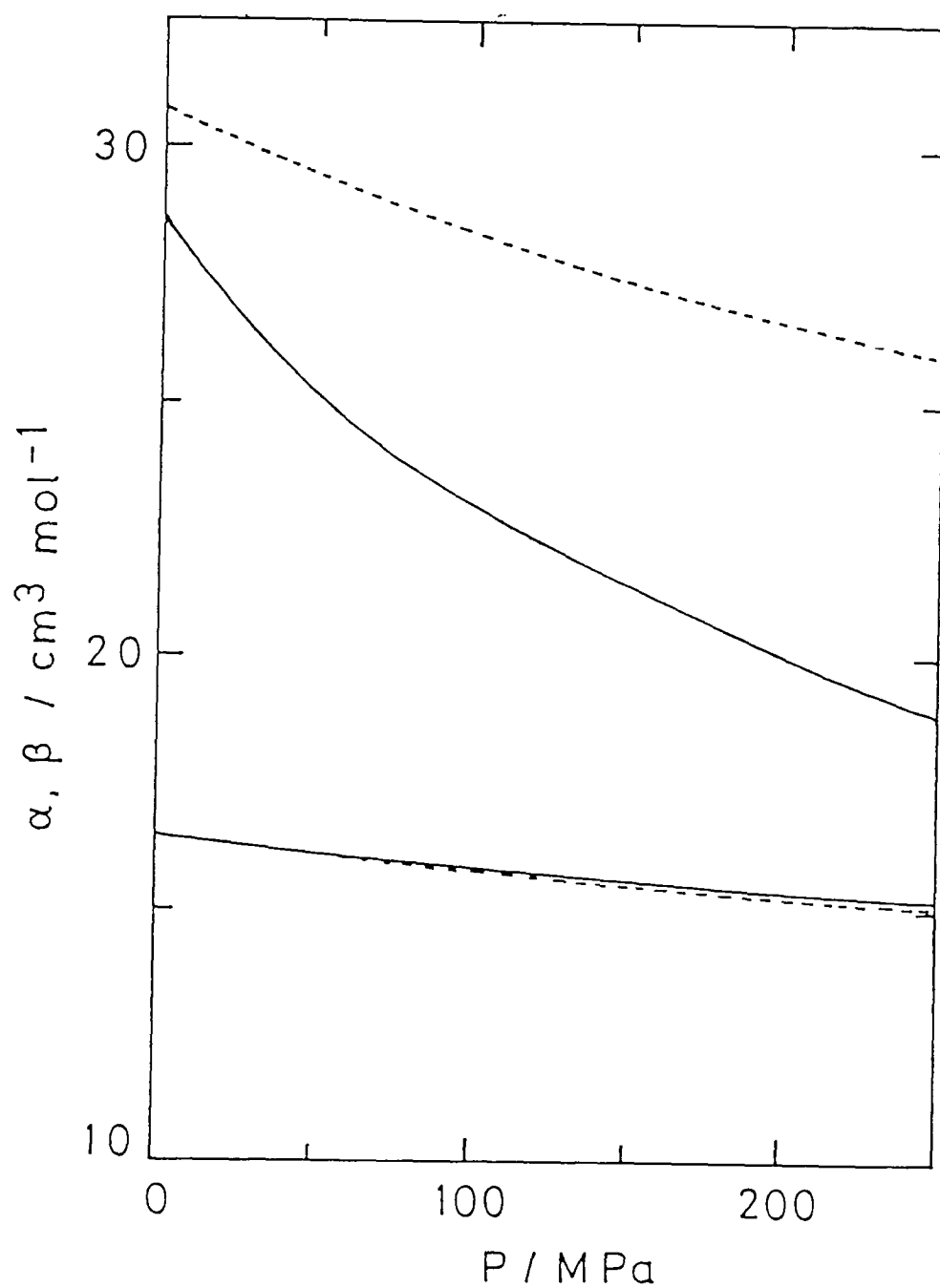


図 6.6.  $\alpha$  および  $\beta$  の圧力依存性の実測値(実線)と計算値(破線)。実測値は純 n-アルカンについてのものであり、計算値は四塩化炭素溶媒中での n-アルカンの部分分子容についての計算。純 n-アルカンのデータは[6.1]による。

と実験の一致がみられる。定量的な一致という点では、 $\alpha$ についてはきわめてよく計算値は実験値を再現しているが、 $\beta$ については実験値は計算より大きな圧力依存性を示している。

このように、今回の圧力依存性に対する計算結果はおおまかには現実系の挙動をよく再現している。このことは、液体・溶液に対するファンデルワールスの描像の確かさを裏付けるものである。このような成功の一方で、 $\beta$ について圧力依存性を過小に評価するという問題もあきらかとなった。このことについてはまず、比較している実験値がある決まった溶媒中、無限希釈での部分分子容についての加成則から得られたものではなく、純粋のアルカン液体から得られたものであることを考慮しなければならない。この上でなおかつ $\beta$ を過小に評価するとするなら、おそらく分子間ポテンシャルエネルギーの斥力部分を単純な剛体的相互作用に置き換えたところを問題にしなければならないだろう。今後の実験・理論の展開の中で、より問題の所在が明確になることを期待したい。

## 付 録

### 付録 1. 熱ようどう理論のアウトライン

熱ようどう理論は主として、分子の動的な挙動とりわけブラウン運動に対して適用されてきた。そのため必ずしも、今回問題にする熱力学的な問題についての熱ようどう理論の構成は知られていないように思われる。一般論は成書[A1.1]にゆずりここでは、その概要を本研究と関連する粒子数のゆらぎに即して述べておくことにする。

ある注目する部分系 Y、そしてそれと接する熱浴としてまた粒子の供給、受容を行なう粒子浴としても機能する系 X とからなる系を考える。ここで圧力による内部エネルギーの変化を考慮しなくてもよいように X、Y はいずれも体積が一定に保たれているとする。また熱浴 X のエントロピーは粒子の出入りによっては変化しないと考え、また逆に熱の出入りによって粒子数は変化しないとする。これは、X がよく制御されていること、つまりよい観測器として働くことを示す。われわれは、Y という部分系に対し、ここで考えた X という系のようにふるまっているわけである。

それぞれの系を特徴付ける変数の組を  $\alpha^Y$ 、 $\alpha^X$  とし、これらは熱平衡における値  $\alpha^{Y_0}$ 、 $\alpha^{X_0}$  から  $\delta\alpha^Y$ 、 $\delta\alpha^X$  だけゆらいでいるものとしよう。ここで  $\alpha$  は具体的には内部エネルギー、エントロピーと粒子数である。今系が  $\alpha^{Y_0} + \delta\alpha^Y$ 、 $\alpha^{X_0} + \delta\alpha^X$  という状態にある確率  $W(\delta\alpha^Y, \delta\alpha^X)$  を考える。熱平衡状態 ( $\delta\alpha^{Y_0}=0$ ,  $\delta\alpha^{X_0}=0$ ) は、この確率を最大にする状態ということになる。ここで、この確率分布  $W(\delta\alpha^Y, \delta\alpha^X)$  を全系のエントロピー  $S(\delta\alpha^X, \delta\alpha^Y)$  を用いて

$$W(\delta\alpha^Y, \delta\alpha^X) = A \cdot \exp[ S(\delta\alpha^X, \delta\alpha^Y)/k] \quad (A1.1)$$

と書けると仮定する。この確率とエントロピーを結びつけた表式は、熱平衡でエントロピーが最大となることにちょうど対応する。したがって、熱平衡状態の周りにおけるエントロピーという熱力学量の挙動を調べることによって、系の熱平衡状態でのゆらぎという確率論的な情報を得ることができることになる。したがって問題は熱平衡の近傍での熱力学諸量の微小な変化にともなうエントロピー変化の表式を得ることに帰着する。これは、次のようにして得ることができる。(以下 X、Y の体積は一定に保たれていることに注意されたい)

部分系 Y に対して熱力学第一法則から次の関係が成立する。

$$\delta U^Y = Q + \sum \mu^X_i \delta N^Y_i \quad (A1.2)$$

全系のエントロピー変化を考えると

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S^X + \delta S^Y \\ &= -Q/T^X + \delta S^Y \end{aligned} \quad (A1.3)$$

(A1.3)式に(A1.2)式を代入して

$$\delta S = -(\delta U^Y - \sum \mu^X_i \delta N^Y_i - T^X \delta S^Y)/T^X \quad (A1.4)$$

を得ることができる。確率分布  $W(\delta \alpha^Y, \delta \alpha^X)$  は  $X$  に関わる熱力学的変数のゆらぎも含んでいるわけだが、(A1.4)式にみるように考慮する必要がなくなる。そこで、(A1.1)式に(A1.4)式を代入し  $\delta \alpha^X$  について積分し

$$W(\delta \alpha^Y) = -W_0 \exp[(\delta U^Y - \sum \mu^X_i \delta N^Y_i - T^X \delta S^Y)/T^X] \quad (A1.5)$$

式を得る。

一般に熱平衡では  $W$  は極値をとっており(A1.5)式の指数部の内容は一次の変分については0である。したがって、静的にある状態をとらえるためには二次の変分をとる必要が生まれる。しかし、ただ系がゆらいでいる、それだけでは何らわれわれの関心をひくものではない。われわれが、観測する、そのことによって観測にかかるものこそが意味を持つ。したがって、問題とすべきはこの確率分布がわれわれの観測（すなわち  $X$  の側の温度・圧力を変化させること）に対していかに応答するかでなければならない。このとき、ちょうど量子力学で波動関数それ自身は観測にかかるものでないように確率分布そのものが観測にかかるわけではない。われわれの観測する  $Y$  の性質（ここでは粒子数ということになる）の期待値の応答という形でわれわれはこの確率分布の応答を見ることになる。ここで問題にする粒子数の期待値  $\langle N^Y_j \rangle$  の化学ポテンシャル変化  $\mu^X_i$  に対する応答関数は

$$\text{応答関数} = \partial \langle N^Y_j \rangle / \partial \mu^X_i \quad (A1.6)$$

のように定義できる。ここで  $\langle N^Y \rangle$  は次のように表わされる。

$$\langle N^Y_j \rangle = \int (N^Y_{j0} + \delta N^Y_j) W(\delta \alpha^Y) d(\delta \alpha^Y) \quad (A1.7)$$

したがって、(A1.7)式を(A1.6)式に代入して

$$\begin{aligned} \partial \langle N^Y_j \rangle / \partial \mu^X_i &= \partial \langle N^Y_i \rangle / \partial \mu^X_j \\ &= \langle \delta N^Y_i \delta N^Y_j \rangle / kT \end{aligned} \quad (A1.8)$$

をえる。ここで、 $\langle N^Y \rangle \cdot \langle \delta N^Y \rangle = 0$  となることを用いた。本研究でしばしば問題とする粒子数ゆらぎはこのように、粒子数の化学ポテンシャルに対する応答として観

測にかかる量なのである。

上で、粒子数ゆらぎについての表式を与えた。ここで  $i, j$  の密度が十分低い場合溶液でいえば無限希釈状態での粒子数ゆらぎを考えてみよう。 $i \neq j$  の時には両者の間には相関がないはずで、(A1.8)式は0である。 $i = j$  の時には

$$\begin{aligned} \partial \langle N_i^y \rangle / \partial \mu_i^x &= \langle (\delta N_i^y)^2 \rangle / kT \\ &= \langle N_i^y \rangle / kT \end{aligned} \quad (A1.9)$$

が成立する。これは、次のような確率論的考察からえることができる。多数の箱 ( $N$  個あるとする) を考えここに  $i$  種の粒子を1個ずつ  $I \cdot N$  個投入していくとする。このとき一回の試行ごとにある箱の中に入る確率は  $1/N$  である。(  $i$  種の粒子の間には相関がないと考えているのでそれぞれの試行は独立である) こうしてえられる粒子数分布は二項分布に従いその期待値は

$$IN \cdot (1/N) = I \quad (A1.10)$$

であり、その分散、ゆらぎは

$$IN \cdot (1/N) \cdot (1 - 1/N) = I \cdot (1 - 1/N) \quad (A1.11)$$

である。 $N$  が十分大きければゆらぎの大きさは  $I$ 、すなわち粒子数の期待値に一致する。つまり、(A1.9)式がえられたわけである。

## 付録2. Kirkwood-Buff による部分分子容の表現

Kirkwood と Buff は1951年多成分系のゆらぎを論じ、部分分子容に対するゆらぎからの表現を与えた[A2.1]。原論文におけるその導出はいささか回りくどいものなので、ここではもっと直接的な導出を行なうことにする。

(1.1.1)式における部分分子容の表式は、われわれが容易に実現しうる条件におけるものである ( $T, P$  および粒子数を一定に保つのは比較的容易)。これを熱力学理論における表式に近づけるためには、示強的変数を一定にした条件、つまり粒子数一定の条件を、化学ポテンシャル一定の条件にひきなおさねばならない。ヤコビアンによる表現を用いて、それは以下のように行なうことができる。

$$V_j = \frac{\partial (T, P, V, N_1, \dots, N_j)}{\partial (T, P, N_j)}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial(T, V, N_i)}{\partial(T, P, N_i)} \frac{\partial(T, P, V, N_{i \neq j})}{\partial(T, V, \mu_i)} / \frac{\partial(T, V, N_i)}{\partial(T, V, \mu_i)} \\
&= -\kappa_T \cdot \sum_i (N_i A^{-1}_{ij}) \quad (A2.1)
\end{aligned}$$

ここで、 $\mu$ は化学ポテンシャル、 $\kappa_T$ は等温圧縮率、 $A$ は、その  $ij$  成分  $a_{ij}$  が

$$a_{ij} = \partial N_i / \partial \mu_j = \partial N_j / \partial \mu_i$$

である行列であり  $A^{-1}$  はその逆行列である。 $A$  のそれぞれの成分は、体積を固定したときの粒子数ゆらぎに相当する。(付録1を見よ)

(A2.1)式の表現から、部分分子容は圧縮率を通して、注目する分子種についての粒子数ゆらぎと密接な関係にあることがわかる。さらに、圧縮率は次のように全体系の粒子数ゆらぎと関係付けられている。

$$\begin{aligned}
-V \kappa_T &= \frac{\partial(T, V, N_i)}{\partial(T, P, N_i)} \\
&= \frac{\partial(T, V, N_i)}{\partial(T, V, \mu_i)} \cdot \frac{\partial(T, P, N_i)}{\partial(T, V, \mu_i)} \\
&= (\vec{n} A^{-1} \vec{n})^{-1} \quad (A2.2)
\end{aligned}$$

ここで、 $\vec{n}$  はその  $i$  行目が  $i$  成分の濃度  $N_i/V$  である列ベクトルであり、 $\vec{n}$  はそれを転置したものを示す。したがって、部分分子容について最終的な表式として次式を与える。

$$\vec{V} = \frac{A^{-1} \vec{n}}{\vec{n} A^{-1} \vec{n}} \quad (A2.3)$$

ここで、 $\vec{V}$  はその  $i$  行目が  $i$  成分の部分分子容である列ベクトルである。爾来、分子の配置のみによって部分分子容が決まるといわれてきたが、その具体的な形がここにある。

### 付録3. 量子効果

本研究ではすべて、古典的な体系としての取扱いを行なうわけだが、粒子間に強い



相互作用が働く場合には量子化の効果を無視することができなくなる。極端な場合を  
 いえば、2 個の粒子が強い相互作用の結果まったく同じ並進運動を行なう（2 個の粒  
 子が融合する）場合には、部分分子容に対する並進の寄与は半減する（ $\kappa \tau kT$  だけ減  
 少する）。化学反応でこのような問題を扱う際には今回のように頭から粒子数の変化  
 として扱うが、粒子数は変化していないとする扱いもありうる。後者の立場から問題  
 を処理するには量子化の問題はさけられない。ここでは流体における量子効果の度合  
 を論じ、それが普通われわれが取扱うような流体においては十分無視できる程度のも  
 のであることを示す。

一般に状態和は、プランク定数の 2 乗  $\hbar^2$  の巾で展開することができる。並進運動  
 をあつかう際には展開して

$$Z/Z_{cl} = 1 - \frac{\hbar^2 \cdot \langle F^2 \rangle}{24(kT)^3 m} \quad (A3.1)$$

がえられる [A1.1a]。ここで  $Z$  は体系の状態和、 $Z_{cl}$  はそれに対する古典近似、 $F$  は  
 考える粒子に働く力そして  $m$  はその粒子の質量である。このような表式だけではど  
 の程度の量子補正が現われるものか明らかでないので、実際にこの量子補正の項の大  
 きさを見積ってみることにしよう。

代表的な値として  $m = 2 \times 10^{-25}$  kg（分子量 120）， $T = 300$  K を用いれば

$$Z/Z_{cl} = 1 - 3.3 \times 10^{-16} \langle F^2 \rangle \quad (A3.2)$$

したがって、1 個の分子にかかる力の期待値が  $\sim 10^{-9}$  N よりも大きくなれば量子補  
 正が重要となる。液体について単純な概算を行なってみよう。液体中で一辺の長さ  $\sigma$   
 が分子のサイズ程度の小さな立方体を考えよう。互いに向き合う面にかかる圧力を  $P_1$   
 ,  $P_1'$ , ...,  $P_3$ ,  $P_3'$  とすれば

$$\langle F^2 \rangle / \sigma^4 = \sum \langle (P_i - P_i')^2 \rangle \quad (A3.3)$$

ここで等方的に力がかかるとし、さらに各面に働く圧力のゆらぎ  $\delta P$  はそれぞれ独立  
 であるとする (A3.3) 式は次のようになる。

$$\langle F^2 \rangle / \sigma^4 = 6 \langle (\delta P)^2 \rangle \quad (A3.4)$$

ここで、圧力のゆらぎを十分大きな体系についての表現

$$\langle (\delta P)^2 \rangle = kT/V \kappa_s \quad (A3.5)$$

で見積る。ここで  $\kappa_s$  は断熱圧縮率である。 $V = \sigma^3$  であり (A3.4) 式から粒子に働く

力のゆらぎは

$$\langle F^2 \rangle = 6kT\sigma / \kappa_s \quad (\text{A3.6})$$

となる。ここで、 $\sigma = 0.5 \text{ nm}$ 、 $\kappa_s = 1 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$  とすれば

$$\langle F^2 \rangle = 1.2 \times 10^{-20} \text{ (N}^2\text{)} \quad (\text{A3.7})$$

という結果をえる。したがって、普通考える液体については(A3.2)式によって古典的な状態和は  $10^{-4}$  のオーダーまで妥当であることがわかる。

#### 付録 4. 希薄気体中におけるパッキングの挙動

希薄気体中における厳密な結果として、(4.2.9)式の $\Delta V$ についての結果と、 $V(\text{配置})$ が $(\pi/6)(\sigma + \sigma_s)^3$ であることを用いて $\alpha$ と $\beta$ をえることができる。ここでは、 $\alpha$ 、 $\beta$ という視点ではなく5章での分子各部のパッキングという観点から、希薄気体中の部分分子容を考えてみることにする。

(5.5.1)式によれば、シリンダー部分、半球部分のコアの体積の部分分子容への寄与の度合  $a_1$ 、 $a_2$  は

$$a_1 = [v + \Delta v] / [\text{単位シリンダーのコアの体積}] \quad (\text{A4.1})$$

$$a_2 = [v(\text{配置})] / [\text{半球部分のコアの体積}] \quad (\text{A4.2})$$

である。したがって、6章でのモデルにおける単位シリンダーのコアの体積としてメチレン基に相当するコアの体積をとって、 $a_1$ 、 $a_2$  を求めることができる。具体的に書けば  $l < \sigma$  の場合について

$$a_1 = \frac{(\pi/4)(\sigma + \sigma_s)^2 l - (\pi/12) l^3}{(\pi/4)\sigma^2 l - (\pi/12) l^3} \quad (\text{A4.3})$$

$$a_2 = \frac{(\pi/6)(\sigma + \sigma_s)^3}{(\pi/6)\sigma^3} \quad (\text{A4.4})$$

整理して

$$a_1 = [3(1 + s)^2 - (l/\sigma)^2] / [3 - (l/\sigma)^2] \quad (\text{A4.5})$$

$$a_2 = (1 + s)^3 \quad (\text{A4.6})$$

ここで  $s = \sigma_s/\sigma$  とおいた。この両者の大きさを比較するためこの差をとると

$$a_2 - a_1 = \frac{s^2(2s + 3) + [1 - (\lambda/\sigma)^2] \cdot [(1 + s)^3 - 1]}{3 - (\lambda/\sigma)^2} \quad (\text{A4.7})$$

ここで  $\lambda/\sigma < 1$  であるから、 $a_2$  の方が  $a_1$  よりも大きい。つまり、半球部分の方がシリンダー部分に比べてパッキングのされ方が悪いという5章での結果がこの希薄気体における取り扱いでも示されたわけである。ここでは、剛体球の集まりとしてアルカン分子のコアを記述することによってこの結果を得たわけだが、5章で用いたアルカン分子のコアによっても同様にこれを示すことができる。

(A4.5)および(A4.6)式からは、溶媒のサイズよるパッキングのようすの変化も評価することができる。 $\lambda$ 、 $\sigma$ を一定にしておけば、溶媒のサイズ $\sigma_s$ が大きくなるにしたがい  $a_2$  の方は $\sigma_s$ の3次関数にしたがい増大するのに対して、 $a_1$  の方は $\sigma_s$ の2乗に依存する。つまり、半球部分の方が溶媒のサイズについてより敏感なのである。たとえば、 $\lambda/\sigma$ を0.4としたとき  $s = \sigma_s/\sigma$  を0、0.5、1と大きくしていくと  $a_1$  は1、2.32、4.17となるのに対し、 $a_2$  は1、3.38、8となる。なお普通の溶媒について  $s$  の値は少なくとも1以上であるはずで、これらの  $a_1$ 、 $a_2$  の値は5章で見たものよりはるかに大きく、また溶媒に対してはるかに敏感である。これは多体的な相互作用がここには入っていないためで、それについては本文を見られたい。

## 付録5. 二体空孔分布関数の見積もり

空孔分布関数をどのように解析的な形で見積るかについてはまだ決定的といえるものは与えられていないようである。ここでは、Grundke-Henderson(G-H)による方法[4.6](これに少し手を加えたものにPrattらによるもの[A5.1]がある)を基礎に空孔分布関数の解析的な形を与える。ここでは、問題にする相関の距離が剛体球の直径 $\sigma$ よりも短いところを取り扱う。剛体球からなる系でこの領域は単調な変化をすることが知られている。

Percus-Yevick 方程式からの動径分布関数の解からは空孔分布関数として

$$y(r) = c_0 + c_1 \cdot r + c_3 \cdot r^3 \quad (\text{A5.1})$$

で与えられる。ここでは、これと似た形で

$$\ln y(r) = a_0 + a_1 \cdot (r/\sigma) + a_3 \cdot (r/\sigma)^3 \quad (\text{A5.2})$$

という関数形で空孔分布関数を近似することを考える。この式は(A5.1)式と  $\eta \rightarrow 0$

の極限で一致する。この式はまた(4.2.9)式で見たように剛体球同士が重なるときの体積変化の表現には  $r$  について2次の項が現われないことに対応している。( (A5.2) 式)の圧力微分が配置の体積変化に対応することに注意されたい)

このように空孔分布関数の形が決まればその係数を次の関係から定めることができる。

$$(i) \quad \ln y(0) = \mu^E/kT \quad (A5.3)$$

$$(ii) \quad d \ln y(0)/dr = -\pi (\sigma + \sigma_s)^2 \cdot y^{CS} [(\sigma + \sigma_s)/2] \quad (A5.4)$$

$$(iii) \quad y(\sigma) = g^{CS}(\sigma) \quad (A5.5)$$

ここで上付き CS は(4.4.1)式にある Carnahan-Starling 式を示す。 $\mu^E$  は過剰の化学ポテンシャル、つまり溶媒との相互作用がない場合の化学ポテンシャルと実際の化学ポテンシャルとの差、(5.6.1-2)式における  $W$  に相当する。ここで、(A5.3-4)式は”0 距離定理”と呼ばれるものである [A5.2]。この過剰の化学ポテンシャルは Carnahan-Starling の式からえられる溶液の  $PVT$  挙動から容易に算出することができる。この、3 個の条件から定まった係数  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_3$  はあからさまな形では次のようになる。

$$a_0 = (-1 + 3s^2 - 2s^3) \cdot \ln(1-\eta) + \frac{3\eta}{1-\eta} s + \frac{3\eta(2-\eta)}{(1-\eta)^2} s^2 + \frac{\eta(1-6\eta+3\eta^2)}{(1-\eta)^3} s^3 \quad (A5.6)$$

$$a_1 = -\frac{3}{2} s(1+s)^2 \eta \left[ \frac{1}{1-\eta} + \frac{3s}{1+s} \frac{\eta}{(1-\eta)^2} + 2\left(\frac{s}{1+s}\right)^2 \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] \quad (A5.7)$$

$$a_3 = \ln \left[ \frac{1}{1-\eta} + \frac{3}{2} s \frac{\eta}{(1-\eta)} + \frac{s^2}{2} \frac{\eta^2}{(1-\eta)^3} \right] - a_0 - a_1 \quad (A5.8)$$

今回得られた結果と、モンテカルロ法を用いた計算機実験の結果[A5.3]との一致はきわめて良好である。モンテカルロ計算の結果からの(A5.2)式のはずれを

$$\Delta y = 100[y^{A5}(r) - y^{MC}(r)]/y^{MC}(r) \quad (A5.9)$$

でもって評価して図に示した。ここで上付き A5 はここでの見積もりの結果を、MC はモンテカルロ計算の結果を表わしている。密度が高くなると偏差は大きくなる傾向にある。しかし  $r = \sigma$  の点におけるはずれがその中でも大きく現われているように、これは係数の評価に用いた Carnahan-Starling 式の偏差に起因しているように思われ、(A5.2)式の関数形自身は十分なもののように思われる。

最初に触れた G-H による見積もりからの結果を同じく図に示しておく。G-H によるものは今回のものよりも項の数は多く ( $r$  について 2 次の項を含む)、より一致はよくなるものと期待されるが、皮肉なことに簡単な今回の式よりも一致はよくない。これはおそらく、かれらが(A5.6-8)式に加えて用いた接触距離における  $y(r)$  の傾きの評価に問題があったためと思われる。

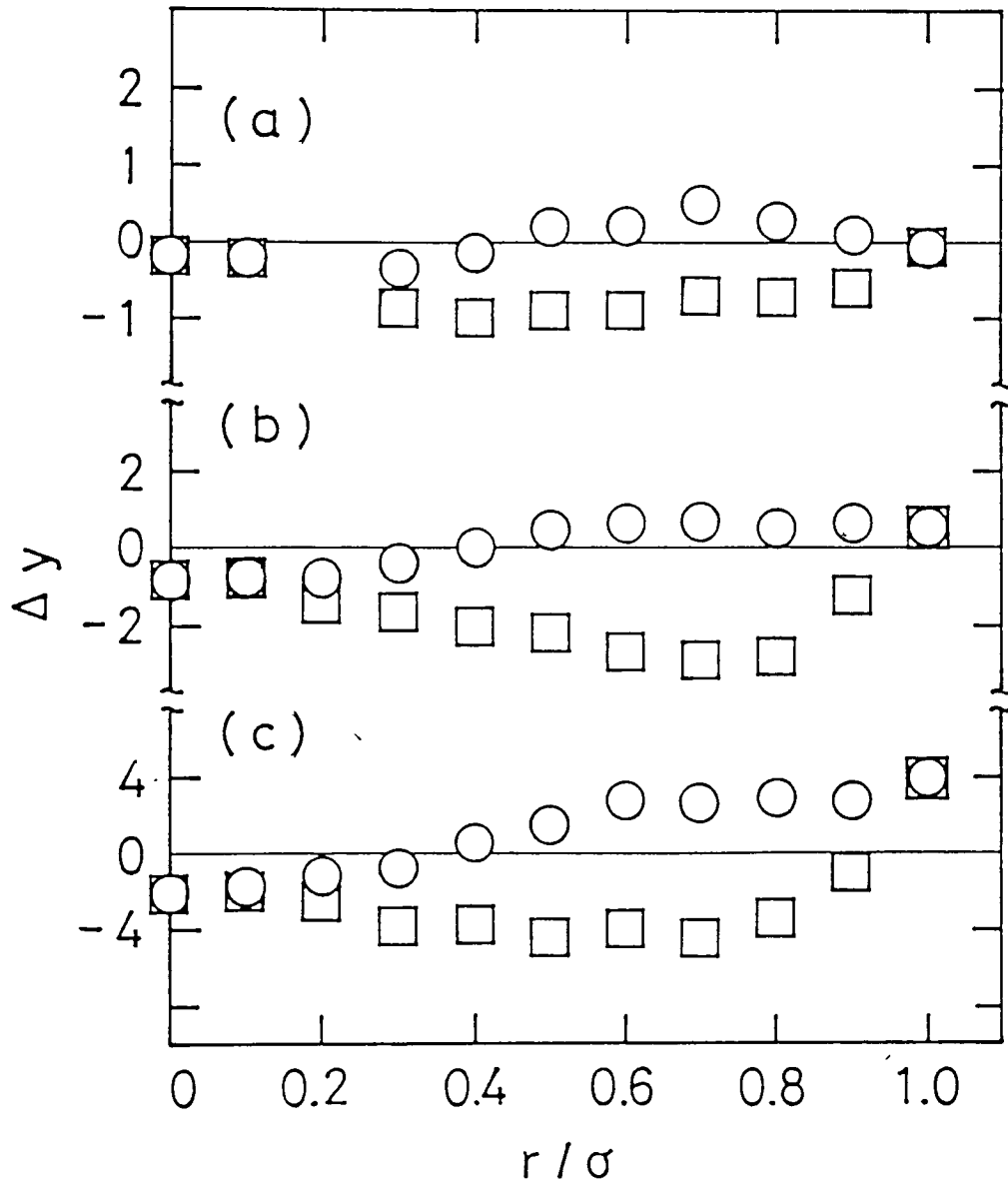


図 A5.1. (A5.2)式で見積られた空孔分布関数の計算機実験の結果[A5.4]からの偏差(○)。図には Grundke-Henderson による見積もり[4.6]の偏差(□)も示してある。

## 補 注

### 補注 1. 溶媒和の体積変化

溶媒和の体積変化を想定する(あるいは想定できる)、背景には液体に対する摂動論的理解、つまり、ある参照系に対する摂動として溶媒和が扱えるとする考えがある。一般に全系のハミルトニアン  $E$  が、参照系のエネルギー  $E_0$  と摂動のエネルギー  $V$  の和で

$$E = E_0 + V \quad (N1.1)$$

と書けるなら、ヘルムホルツの自由エネルギー  $A$  は、

$$A = A_0 + \langle V \rangle_0 - (\langle V^2 \rangle_0 - \langle V \rangle_0^2) / 2kT + \dots \quad (N1.2)$$

と摂動展開することができる[A1.1]。ここで  $\langle \rangle_0$  は参照系のカノニカル分布についての平均をあらわす。

一般に溶媒和として扱われる摂動は長距離におよぶものであるのに対し、参照系にとられる相互作用はきわめて近距離にしかおよばない。したがってこの摂動項のみを問題にする限り参照系の波長の短い構造はほとんど見えてこない。つまり摂動項のみを問題とする限り、参照系には届かないのである。あるいは、摂動項、溶媒和の寄与のみを問題とする限りにおいては、真に困難な問題である参照系の性質の探求、あるいは(N1.2)式のような問題の枠組自身をさして意識することなくやっていくことが可能なのである。従来 of いたずらに精緻な静電収縮理論に基づく議論の真の限界はここにあるといえよう。

なお、(N1.2)式から溶媒和についての議論も展開できるわけだが、本研究では参照系についての議論に絞り摂動については取扱わない。

### 補注 2. カノニカルな系における部分分子容の形式

ここでの溶媒分子間の相関からの寄与(→並進の寄与)がカノニカルな系においても現われることの証明は溶媒-溶質の相互作用のない場合に限られる。カノニカルな系で部分分子容が並進と配置二つの寄与の単純な加算からなっていることはビリアル定理が保障してくれている。カノニカルな系ではビリアル定理

$$PV = (N_1 + N_2)kT + (1/3)\langle \sum F_i \cdot r_i \rangle \quad (N2.1)$$

が成立する。ここで  $F_i$  は  $i$  番目の粒子に働く力であり、 $r_i$  はその位置ベクトルである。(ここで粒子の番号  $i$  は粒子の種類を問わず付けられているものとする)

この第一項が並進運動がある体積  $V$  の中に限定されていることによることからくる項であり、第二項が粒子に働く相互作用に起因する項である。この式から2の粒子の増加にともなう圧力の増加は

$$\left( \frac{\partial P}{\partial N_2} \right)_{T, V, N_1} = \frac{kT}{V} + \frac{1}{3V} \frac{\partial \langle \sum F_i \cdot r_i \rangle}{\partial N_2} \quad (N2.2)$$

で示される。回りの分子と相互作用を持たないなら(N1.2)式の第二項は0であり本文中の結果を得ることになる。結局ビリアル定理(N1.1)式でビリアル  $PV$  が二つの項の単純な加算からなっていることが、部分分子容における単純な描像を可能にしているわけである。

### 補注3. 「自由体積」と並進の寄与

従来、しばしばこのような項のことを「自由体積」などという概念に解消することが多かった。この「自由体積」という概念は、ある分子が他の分子と衝突することなく運動しうる体積、というふうに解釈されていたように思われる。今回えられた結果は、このような考えとは何の関わりも持たないことに注意されたい。ここでいう並進の寄与は注目する分子と溶媒分子の間の相関によらず(つまり「注目する分子が自由に動き回れる体積」という概念とは無関係で)、溶媒分子同士の相関にのみ依存するのである。

自由体積という概念は、今日的には、液体に対する細胞理論の所産として幾許かの有効性を持っているにすぎない。この細胞理論の困難がはっきり指摘されたのは1950年のことであった(J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 18, 380 (1950))。その後も、その困難は解消されるようすがない。この今日の時点においてこの自由体積を部分分子容にたいする理解に結び付ける論者は、まずなによりも自由体積という概念の有効性を今日的に組直すことから始めねばならないはずである。

### 補注4. Bell-Gatty の先駆的業績

液体・溶液の統計物理からの体積変化に対する理解の上で、歴史的にも、また分子



間相互作用から部分分子容を考える基本的な枠組という点においても、溶液の示す熱力学諸量に関するBellとGattyの先駆的な業績は特に注目に値する。

奇しくも、ちょうど50年前、EvansとPolanyiの論文と同じく1935年にBellとGattyは分子的相互作用と溶液の熱力学諸量の関係を論じた論文を発表した。彼らの議論によれば、溶質の熱力学的性質を決める溶質分子と他の物体との相互作用は次のように分けられる。

a) 容器の壁との相互作用

b) 溶媒分子との相互作用

(i) 斥力的相互作用

(ii) 引力的相互作用

この構想の最も洞察に満ちた点は、注目する分子と容器の壁との相互作用の重要性に光を投げかけたことにある。この相互作用により、分子の並進運動は容器内の空間に限定される。BellとGattyの指摘の画期的な点は、分子の並進運動の容器による限定を、“相互作用”というところで受けとめたところにある。さらに、分子間の相互作用を斥力的部分と引力的部分に分けたことは、0.1節で述べた旧来の体積変化の解釈における“分子それ自身”と“溶媒との相互作用”といったあいまいな概念規定を遥かに越えている。この、BellとGattyの相互作用の捉え方は、後で述べる液体のファンデルワールス描像を踏襲したものであるが、今日的な視点からみても妥当なものと認められる。(3章を見られたい) しかし何故か、このような枠組の有用性が明確に認識されることがなく、今日ではまったく忘れ去られているのは極めて遺憾な事態と言わざるをえない。卒直に言って、もしこの枠組の上にその初期から溶液・液体の化学が組立てられていたなら、今日の体積変化の化学の貧困はなかったであろう。

このようにBellとGattyの業績は、分子の並進運動の寄与を正しく評価し問題の構造を明らかにするものではあったが、真に困難な問題は溶質・溶媒間の相互作用と部分分子容との関係をどのように捉えるかにある。実際、BellとGattyとてその論文の中で、溶質と容器との相互作用のみを問題とするところから、分子間に斥力的相互作用の働く系の記述に踏み始めたとたん、安易な自由体積理論に問題を解消しようとし始める。この問題については3章で詳しく述べるが、自由体積なる概念を有効とするには、何らかの液体モデルの導入が必要である。BellとGattyのように単なる化学ポテンシャルを求める分にはともかく、化学反応にともなう体積変化のようにモデル

自身が変化を受ける現象については、どうしてもモデルの構成に関わる任意性がつきまとうことになる。このような任意性（恣意性）を避けるためにはどうしても分布関数と真正面からぶつかる必要がある。

#### 補注 5 . 二量の相関関数の重要性

部分分子容を語るにはこの密度－密度相関関数を知れば十分であった。同様にわれわれの興味を持つ熱力学的特性は二量の間の相関関数に多く帰着される。これは、われわれが物質を特徴付けるのに用いる熱力学量の多くが、結局のところ応答関数であることによっている。熱やどう理論によって応答関数は、対象とする系の応答を観測される熱力学量と、外部から加わる力に共役な熱力学量の間のゆらぎに関係付けられる。つまり、二量の間の相関に帰着するわけである。このことはまた、二量の相関関数に対する関心が何故に高くならねばならないかの根拠でもある。

#### 補注 6 . 密度－密度相関関数と二体分布関数

密度－密度相関関数は、われわれの観測する熱力学量から出発するような分布関数であるが、いわゆる二体の分布関数  $n_{ij}(r, r')$  はある体系が与えられたとき、 $i, j$  に属する粒子間の相関を示すものであり、(2.1.1) 式の密度－密度分布関数の第一項に相当する。ただし系内から 2 個の粒子を弁別してその間の相関をみるという立場に立つため、密度－密度相関関数の取扱いとは  $i = j$  つまり同じ分子種の間の相関をみるときにいくぶんの食い違いが生まれる。密度－密度相関関数の場合にはアンサンブルについての平均をとるさいに、自分自身に対する相関もとることになる。つまり、密度－密度相関関数の場合には同一種類の相関を扱う際距離 0 の所に非常に大きな相関があらわれる。これに対し二体分布関数の場合にはこのようなアンサンブルは平均化操作に加えない。これは離れた地点の間の値をみる分に問題はないが(2.1.3) 式のようにある空間全体について積分をほどこすような場合にはこの差異がちょうど粒子数分だけきくことになる。これは考えるゆらぎと同じ程度の大きさで無視できない寄与をすることになる。しかし、本研究においてはこの種の問題には特に触れないのでこれ以上論じることとはしない。

#### 補注 7 . 生成物分子の数え上げにともなう問題

生成物分子を数え上げる際には注意すべき問題が大きく二つある。一つは重なって数えてしまうことで、(2.2.2)式において  $c_1!c_2!\cdots$  で割っているのは、分布関数  $n(r_1, r_2, \cdots)$  においてはアンサンブル平均をとる際に同じ粒子が同一の地点にあるようなアンサンブルも平均化操作に含めているためである。たとえば同じ種類の分子について二体の場合に考えてみよう。今 A B 兩地点に粒子の存在する確率を取り上げた際、あるアンサンブルでは A に番号 1 の粒子が B に番号 2 の粒子が存在し、またあるアンサンブルでは A に 2 が B に 1 が存在するものとしよう。こうしたとき、単に存在する確率を考える分には両者は同一の重みで寄与することになり、両者ともに考慮される。しかし、粒子対を数え上げる立場から言えば、この二つのアンサンブルを重ね合せれば 1 という粒子が A と B 兩地点に同時に存在する場合を考慮していることになっている。このようなアンサンブルの数はちょうど  $2!$  個あるわけで粒子対を数え上げるためには、これで分布関数を考えるときに用いたアンサンブルの数を割っておく必要が生じる。

次に問題になるのは、入り組んだ配置についての生成物の数え上げの問題である。たとえば、(2.2.4)式で考えた二量化の場合、今回のように二体の分布関数から生成物の総量を決定すれば、図 N7.1 のような場合単に距離が  $r_0$  であるからという理由

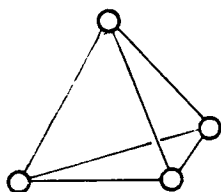


図 N7.1. こみ入った配置についての、生成物の同定。  
図で分子間の距離はいずれも  $r_0$  に等しく、4 分子は正四面体をなしている。

で生成する二量体分子 Y は 6 分子存在すると認定することになる。これは 2 分子が会合して 4 分子から 6 分子できたことに相当するわけで化学量論からは首肯しがたい結果といえよう。この困難は基本的には、いかにわれわれが Y と認定するかという問題に深く関わることになる。ただしこれらの複雑な配置からの寄与は注目する配置よりもより多い数の分子の配置を対象にするわけで（たとえば図の場合なら、二体の配置に注目するときに四体の配置のある特定のものに注目していることになる）、本研究でもつばら考える無限希釈状態では無視できる。一般の場合については、まだ深く考えねばならない。

## 補注 8. 1 次元の剛体棒分子系

このように、2、3 次元の問題では各アンサンブルでの面積・体積を系統的に正確に求めることが極めて困難であるが 1 次元の場合にはこれが可能であることが示されている。(L. Tonks, Phys. Rev., 50, 955 (1936)) ここから得られる部分分子容(部分分子長さ)についての、1 次元の系の性質は以下のとおりである。

1 次元剛体棒分子系の状態方程式は、系の長さを  $L$ 、分子の長さを  $l$  として

$$L = NkT/P + Nl \quad (N7.1)$$

となる。これを 1、2 の二成分系に拡張し、今回もっぱら考える 2 が無限希釈量の場合について 2 の部分分子長さ  $\bar{l}_2$  は

$$\begin{aligned} \bar{l}_2 &= \kappa_T kT + l_2(\text{配置}) \\ &= (\bar{l}_1 - l_1)^2 / \bar{l}_1 + [l_2 + l_1(\bar{l}_1 - l_1) / \bar{l}_1] \quad (N7.2) \end{aligned}$$

となる。ここで  $\bar{l}_1$  は溶媒 1 の部分分子長さ(=  $L/N_1$ )、 $l_1$  は溶媒の、 $l_2$  は溶質 2 の分子コアの長さであり、第一項が並進の寄与  $\kappa_T kT$  に、第二項が配置の寄与にそれぞれ対応している。部分分子長さに対する配置の寄与に注目すると、これは注目する分子 2 の分子コアの長さと溶媒分子のコアの長さで決まる項の和になっている。つまり、1 次元剛体棒系においては、分子コアが  $\delta l$  増せば、部分分子長さも同じく  $\delta l$  増すことになる。これは巨視的物体の測定の場合とよく似ている。ただし、分子コアが 2 倍になったからといって部分分子長さが 2 倍になるほど単純ではないが、...

## 補注 9. 希薄気体の圧縮率

一成分の希薄気体の圧縮率の表現は状態方程式から出発して以下のように導かれる。

$$P = nkT(1 + Bn) \quad (N8.1)$$

ここで  $B$  は第二ビリアル係数、 $n$  は分子の数密度である。

$$\begin{aligned} \kappa_T &= n^{-1} \cdot \partial n / \partial P \\ &= [nkT \cdot (1 + 2Bn)]^{-1} \quad (N8.2) \end{aligned}$$

ここで  $Bn$  が 1 より十分小さいはずだから

$$\kappa_T = (nkT)^{-1} \cdot (1 - 2Bn) \quad (N8.3)$$

これを部分分子容に対する並進の寄与の形に書けば

$$\kappa_T kT = n^{-1} - 2B \quad (N8.4)$$

という式をえる。これはまさに(4.2.4)式である。

#### 補注 10 . 分子間の平均の力

2 個の分子 A、B を距離  $r$  離して置いたとき、その間に働く力  $F_{AB}(r)$  の平均値は

$$\langle F_{AB}(r) \rangle = \frac{-\langle [\partial U(r)/\partial r] \cdot \exp[-U(r)/kT] \rangle}{\langle \exp[-U(r)/kT] \rangle} \quad (\text{N9.1})$$

で与えられる。ここで  $U(r)$  は A B 間の距離を  $r$  にしたときの全ポテンシャルエネルギーである。一方、動径分布関数は

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \exp[-U(r)/kT] \rangle}{\langle \exp[-U/kT] \rangle} \quad (\text{N9.2})$$

で表わされる。ここで  $U$  は A B 間の距離に制限を設けない全ポテンシャルエネルギーである。したがって、(N9.2) 式の対数を取り  $r$  について微分すれば (N9.1) 式、つまり平均の力を得ることができる。

#### 補注 11 . 体積変化の共通体積による表現

(5.1.1) 式から明らかに、化学反応の結果分子数が 1 だけ減るならば原子数は変化しないから、体積変化の大きさは反応物の個性によらず一定で共通体積  $\Phi$  に等しくなる。このことは Traube 自身によって指摘されたところでもある。(J. Traube, "Ausdehnung der Gesetze von Gay-Lussac und Avogadro auf homogene Flüssigkeiten und feste Stoffe," Ber., 28, 3292 (1895).) この論文の題名にも明らかなおとおり Traube は気体反応の法則との関連をこの事実にみた。しかし、このような議論は 1 章でも見たように気相では部分分子容に対する並進の寄与が、また液相では配置の寄与が支配的に働くのであり安直な関連付けは誤りである。しかし、その理論的な妥当性はともかく (5.1.1) 式で多くの物質の部分分子容がおおよそ表現されるとするなら、これは真陰に考えねばならない結果といえる。本研究では 6 章でこれに関連する立場から、部分分子容の組立てを論じることになる。

## 参 考 文 献

### 第0章 はじめに

- [0.1] a) W. Ostwald, J. Prakt. Chem, 18, 328 (1878)  
b) P. Drude and W. Nernst, Z. Phys. Chem., 15, 79 (1894)
- [0.2] M. G. Evans and M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 31, 875 (1935).
- [0.3] これまでの化学反応の体積変化、化学反応に対する圧力効果の研究については  
a) S. D. Hamman, "Physico-Chemical Effects of Pressure," Butterworths, 1957.  
b) M. Γ. ゴニクベルグ、「高圧化学」第3版、小郷良明訳、日刊工業新聞社、1972.  
c) N. S. Isaacs, "Liquid Phase High Pressure Chemistry." John-Wiley 1981.  
d) E. Whalley. Adv. Phys. Org. Chem., 2, 93 (1964).  
e) W. J. le Noble, Prog. Phys. Org. Chem., 5, 207 (1967).  
f) T. Asano and W. J. le Noble, Chem. Rev., 78, 407 (1978).  
g) 日本化学会編、「化学総説 No. 22 超高圧と化学」、学会出版センター、1979.
- なお化学反応の遷移状態理論の普及に貢献した Eyring による総説もある。  
(A. E. Stearn and H. Eyring, Chem. Rev., 29, 509 (1941).)
- [0.4] Y Uosaki, M. Nakahara, and J. Osugi, Int. J. Chem. Kint., 15, 805 (1983).
- [0.5] a) R. van Eldick and H. Kelm, Rev. Phys. Chem. Jpn., 50, 185 (1980).  
b) T. W. Swaddle, Rev. Phys. Chem. Jpn., 50, 230 (1980).
- [0.6] T. Asano and W. J le Noble, Rev. Phys. Chem. Jpn., 43, 82 (1973)
- [0.7] 液体の統計力学についてはさまざまな本が出ている。代表的なものとして、  
a) J. G. Kirkwood, "Theory of Solutions," Gordon and Breach, 1968.  
b) T. L. Hill, "Statistical Mechanics," McGraw-Hill, 1956.  
c) 戸田、松田、樋渡、和達、「液体の構造と性質」、岩波、1976.

[0.8] a) H. C. Andersen, D. Chandler, and J. D. Weeks, Adv Chem. Phys., 34, 105 (1976).

b) J. A. Barker and D. Henderson, Rev Mod. Phys., 48, 587 (1976).

## 第1章 部分分子容・体積変化の形式論

[1.1] R. P. Bell and O. Gatty, Phil. Mag., 9, 75 (1935).

[1.2] 日本化学会編、「化学便覧 基礎編」第3版、丸善、1984.

[1.3] H. B. Callen, "Thermodynamics," John-Wiley, 1960.

[1.4] S. D. Hamann and W. J. le Noble, J. Chem. Educ., 61, 658 (1984).

## 第2章 液体の構造性と体積変化

[2.1] 江上 毅、日本物理学会誌, 39, 505 (1984)

[2.2] a) J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Proc. Royal Soc., A163, 53, (1937).

b) J. A. Barker, "Lattice Theories of the Liquid State," Pergamon, 1963.

[2.3] A. I. Pertsin, Yu. P. Ivanov, and A. I. Kitaigorodskii, Sov. Phys. Crystallogr., 26, 61 (1981).

## 第3章 液体に対するファンデルワールスの描像と体積変化

[3.1] a) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond," 3rd ed., Cornell University Press, 1960.

b) A. I. Kitaigorodsky. "Molecular Crystals and Molecules," Academic, 1973.

## 第4章 剛体球流体中の化学反応にともなう体積変化

この章全般にわたっては、

Y Yoshimura and M. Nakahara, J. Chem. Phys., 81, 4080 (1984)

[4.1] 分布関数の Mayer 関数による展開、グラフ理論については

T Morita and K. Hiroike, Prog. Theor. Phys., 25, 537 (1961).

- [4.2] J. A. Barker and D. Henderson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 23, 439 (1972).
- [4.3] 注目される最近のものとして
- Y Uehara, Y.-T. Lee, T. Ree, and F H. Ree, *J. Chem. Phys.*, 70, 1884 (1979).
- [4.4] H. Reiss, *Adv. Chem. Phys.*, 9, 1 (1965).
- [4.5] a) G. A. Mansoori, N. F Carnahan, K. E. Starling, and T. W. Leland Jr  
*J. Chem. Phys.*, 54, 1523 (1971).
- b) T. M. Reed and K. E. Gubbins, "Applied Statistical Mechanics,"  
McGraw-Hill, 1973.
- [4.6] E. W. Grundke and D. Henderson, *Mol. Phys.*, 24, 269 (1972).
- [4.7] D. Chandler, *J Chem. Phys.*, 62, 1358 (1975).
- [4.8] T. Nakayama, *Rev. Phys. Chem. Jpn.*, 49, 25 (1979).
- [4.9] O. C. Kwun and J. R. Kim, *Daehan Hwahak Hwoejee*, 27, 102 (1983).
- [4.10] A. H. Ewald, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 733 (1968)

## 第5章 部分分子容の加成則

この章全般にわたっては

- Y Yoshimura, J Osugi, and M. Nakahara, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, 25 (1985)
- Y Yoshimura and M. Nakahara, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, 426 (1984)
- [5.1] H. Kopp, *Ann. Chem.*, 46, 1-36(I), 153-185(II), 303-335(III) (1855).
- [5.2] Traube自身による総説: J. Traube, *Samml. Chem. Chem.-tech. Vorträge*, 4, 255 (1899).
- [5.3] S. Terasawa, M. Itsuki, and S. Arakawa, *J. Phys. Chem.*, 79, 2345 (1975)
- [5.4] American Petroleum Institute Project No. 44, "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbon and Related Compounds, Carnegie Press, 1953.
- [5.5] M. Díaz Peña and G. Tardajos, *J. Chem. Thermodyn.*, 10, 19 (1978).
- [5.6] A. Heints, *Ber Bunsenges. Phys. Chem.*, 83, 155 (1979).



- [5.7] J -P. E. Grolier, A. Inglese, A. H. Roux, and E. Wilhelm, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 85, 768 (1981)
- [5.8] J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. Shahidi, J. Phys. Chem., 82, 2310 (1978).
- [5.9] J. T. Edward, P. G. Farrell, and F. Shahidi, Can. J. Chem., 57, 2887 (1979).
- [5.10] W. L. Masterton, J. Chem. Phys., 22, 1830 (1954).
- [5.11] J. Horiuchi, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.), 17, 125 (1931)
- [5.12] P. W. Bridgman, "The Physics of High Pressure," Dover, 1970.
- [5.13] 表面エネルギーを溶液の分子論的理解に持ち込んだのは  
B. Sisskind and I. Kasarnowsky, Z. Anorg. Allg. Chem., 214, 385 (1933)
- [5.14] K. Motomura, H. Iyota, M. Aramoto, M. Yamanaka, and R. Matsuura, J. Colloid Interface Sci., 93, 264 (1983).

## 第6章 部分分子容の加成則と体積変化

この章全般にわたっては

- Y. Yoshimura and M. Nakahara, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90 in press.
- [6.1] a) J. M. Haile and G. A. Mansoori, "Molecular-Based Study of Fluids," American Chemical Society. 1983 の中の T. Boublik, "Equation of State of Nonspherical Hard-Body Systems."
- b) C. G. Gray and K. E. Gubbins, "Theory of Molecular Fluids," Vol. 1, Clarendon Press (Oxford). 1984.
- [6.2] E. W. Montroll and J. L. Lebowitz, "The Liquid State of Matter," North Holland, 1982 の中の D. Chandler, "Equilibrium Theory of Polyatomic Fluids."
- [6.3] W. G. S. Scaife and C. G. R. Lyons, Proc. Royal Soc., A370, 193 (1980)

付録.

[A1.1] a) ランダウ、リフシッツ、「統計物理学」第3版、小林秋男他訳、岩波、1980.

b) 橋爪夏樹、「熱統計力学入門」、岩波、1981.

[A2.1] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, J. Chem. Phys., 19, 774 (1951).

[A5.1] L. R. Pratt, C. S. Hsu, and D. Chandler, J. Chem. Phys., 68, 4202 (1978)

[A5.2] E. Meeron and A. J. F. Siegert, J. Chem. Phys., 48, 3139 (1968)

[A5.3] S. Labík and A. Malijevský, Mol. Phys., 53, 381 (1984).